

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 11 月 24 日 (24.11.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/110578 A1

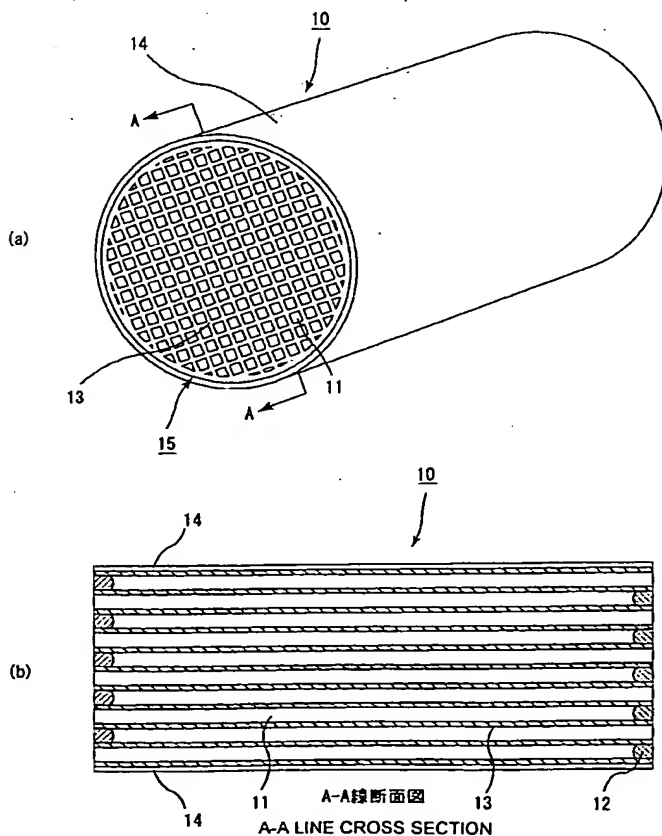
- (51) 国際特許分類: B01D 39/20, 46/00, 53/94, B01J 35/04, F01N 3/02, 3/28
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/017620
- (22) 国際出願日: 2004 年 11 月 26 日 (26.11.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-147884 2004 年 5 月 18 日 (18.05.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): イビデン株式会社 (IBIDEN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5038604 岐阜県大垣市神田町 2 丁目 1 番地 Gifu (JP).

- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): ニ宮 健 (NINOMIYA, Takeshi) [JP/JP]; 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方 1-1 イビデン株式会社大垣北工場内 Gifu (JP).
- (74) 代理人: 安富康男, 外 (YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島 5 丁目 4 番 2 0 号 中央ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,

[続葉有]

(54) Title: HONEYCOMB STRUCTURE AND EXHAUST GAS CLARIFYING DEVICE

(54) 発明の名称: ハニカム構造体及び排気ガス浄化装置



(57) Abstract: A columnar honeycomb structure of a porous ceramic wherein a great number of through holes are provided in parallel in the longitudinal direction across the wall portion thereof and the above honeycomb structure has a sealing material layer, and wherein the sealing material layer comprises an inorganic fiber containing 60 to 85 wt % of silica and 15 to 40 wt % of at least one compound selected from the group consisting of an alkali metal compound, an alkaline earth metal compound and a boron compound. The above honeycomb structure, or the like, is excellent in safety, since, even if the sealing material used therein is taken into a human body during the production, use or disposal of the structure, the material is dissolved in the body and thus is discharged to the outside of the body.

(57) 要約: 本発明は、生産、使用、破棄する際に、仮に体内に取り込まれたとしても、溶解し、体外へ排出されることとなるため、安全性に優れたハニカム構造体等を提供するものであり、本発明のハニカム構造体は、多数の貫通孔が壁部を隔てて、長手方向に並設された多孔質セラミックからなる柱状のハニカム構造体であって、上記ハニカム構造体には、シール材層が形成されており、上記シール材層は、シリカ60～85重量%、並びに、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物及びホウ素化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物15～40重量%を含む無機繊維を含んでなることを特徴とする。

WO 2005/110578 A1



SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

ハニカム構造体及び排気ガス浄化装置

技術分野

- [0001] 本出願は、2004年5月18日に出願された日本国特許出願2004-147884号を基礎出願として優先権主張する出願である。

本発明は、ハニカム構造体及び排気ガス浄化装置に関する。

背景技術

- [0002] ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排気ガス中のパーティキュレート等を除去するハニカム構造体や、このハニカム構造体を用いた排気ガス浄化装置においては、種々の構成部材に材料として、無機繊維が用いられている。

具体的には、例えば、複数のセラミックブロックを結束してハニカム構造体とする際のシール材(接着剤)や、ハニカム構造体の外周に形成するシール材として無機繊維が含まれるシール材が用いられている。

また、ハニカム構造体が金属シェル内に収納された排気ガス浄化装置において、ハニカム構造体と金属シェルとの間に介在させる保持シール材として、無機繊維を主成分とする保持シールが用いられている(例えば、特許文献1参照)。

- [0003] このような無機繊維について、平均繊維径の細い無機繊維(例えば、 $6\mu\text{m}$ 以下)を用いている場合、このような無機繊維は、体内に入り込むと肺等に残存しやすく、人体に悪影響を及ぼすおそれがある。一方、ハニカム構造体における触媒の反応性等を考慮した場合、無機繊維は、平均繊維径の細いものが望ましい。

- [0004] 特許文献1:特開2002-200409号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0005] ハニカム構造体や排気ガス浄化装置に用いる無機繊維について、その機能を考慮した場合には、平均繊維径の細いものが望ましいにもかかわらず、人体への安全性を考慮した場合には、平均繊維径の太いものが望ましく、その要求は相反するものであった。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者等は、上述した課題を解決すべく鋭意検討した結果、人体に取り込まれた場合でも、体内で分解される無機繊維であれば、その平均繊維径等に関係なく、安全性が確保されることを見出し、本発明を完成した。

即ち、第一の本発明のハニカム構造体は、

多数の貫通孔が壁部を隔てて、長手方向に並設された多孔質セラミックからなる柱状のハニカム構造体であって、

上記ハニカム構造体には、シール材層が形成されており、

上記シール材層は、シリカ60〜85重量%、並びに、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物及びホウ素化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物15〜40重量%を含む無機繊維が含んでなることを特徴とする。

[0007] また、第二の本発明のハニカム構造体は、

主に無機繊維からなり、複数の貫通孔が壁部を隔てて長手方向に並設された柱状のハニカム構造体であって、

上記無機繊維は、シリカ60〜85重量%、並びに、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物及びホウ素化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物15〜40重量%を含むことを特徴とする。

[0008] また、第三の本発明の排気ガス浄化装置は、

ハニカム構造体と、上記ハニカム構造体の長手方向の外周を覆う筒状の金属シェルとの間に保持シール材を配置してなる排気ガス浄化装置であって、

上記保持シール材は、シリカ60〜85重量%、並びに、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物及びホウ素化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物15〜40重量%を含む無機繊維を主成分とすることを特徴とする。

発明の効果

[0009] 第一及び第二の本発明のハニカム構造体及び本発明の排気ガス浄化装置では、無機繊維として、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物及びホウ素化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物が含まれているため、イオン化傾向が高く、耐熱性に優れ、生理食塩水に対する溶解度が高い。そのため、ハニカム構造体等

を生産、使用、破棄する際に、仮に体内に取り込まれたとしても、溶解し、体外へ排出されることとなるため、安全性に優れることとなる。

発明を実施するための最良の形態

[0010] まず、第一の本発明のハニカム構造体について説明する。

第1の本発明のハニカム構造体は、多数の貫通孔が壁部を隔てて、長手方向に並設された多孔質セラミックからなる柱状のハニカム構造体であって、上記ハニカム構造体には、シール材層が形成されており、上記シール材層は、シリカ60〜85重量%、並びに、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物及びホウ素化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物15〜40重量%を含む無機繊維を含んでなることを特徴とする。

[0011] 第一の本発明のハニカム構造体は、多数の貫通孔が壁部を隔てて、長手方向に並設された多孔質セラミックからなるものであればよい。従って、このハニカム構造体は、多数の貫通孔が壁部を隔てて長手方向に並設された一の焼結体からなる柱状の多孔質セラミックであってもよいし、多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された柱状形状の多孔質セラミック部材がシール材層を介して複数個結束されたものであってよい。

そこで、以下、第一の本発明のハニカム構造体の説明においては、両者を区別して説明する場合には、前者を第一の形態のハニカム構造体、後者を第二の形態のハニカム構造体として説明する。また、両者を特に区別する必要がない場合には、単にハニカム構造体として説明する。

[0012] まず、第一の形態のハニカム構造体について、図1を参照しながら説明する。

図1(a)は、第一の形態のハニカム構造体の一例を模式的に示す斜視図であり、(b)は、(a)のA-A線断面図である。

第一の形態のハニカム構造体10は、多数の貫通孔11が壁部13を隔てて長手方向に並設された柱状体15の外周にシール材層14が形成された構造を有している。シール材層14は、柱状体15の外周部を補強したり、形状を整えたり、ハニカム構造体10の断熱性を向上させたりする目的で設けられているものである。

[0013] このシール材層14は、シリカ60〜85重量%、並びに、アルカリ金属化合物、アルカ

リ土類金属化合物及びホウ素化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物15〜40重量%を含む無機繊維を含んでなるものである。

上記シリカとは、 SiO 又は SiO_2 である。

また、上記アルカリ金属化合物としては、例えば、Na、Kの酸化物等が挙げられ、上記アルカリ土類金属化合物としては、Mg、Ca、Baの酸化物等が挙げられる。上記ホウ素化合物としては、Bの酸化物等が挙げられる。

[0014] 上記シリカの含有量が、60重量%未満では、ガラス熔融法では作製しにくく、繊維化しにくい。また、構造的にもろく、生理食塩水に溶解易くなりすぎる傾向にある。

一方、85重量%を超えると、生理食塩水に溶解にくくなりすぎる傾向にある。

なお、シリカの含有量は、 SiO_2 に換算して算出したものである。

[0015] また、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物及びホウ素化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物の含有量が、15重量%未満では、生理食塩水に溶解にくくなりすぎる傾向にある。

一方、40重量%を超えると、ガラス熔融法では作製しにくく、繊維化しにくい。また、構造的にもろく、生理食塩水に溶解易くなりすぎる傾向にある。

[0016] 上記無機繊維の生理食塩水に対する溶解度は、30ppm以上であることが望ましい。上記溶解度が30ppm未満では、無機繊維が体内に取り込まれた場合に、体外へ排出されにくく、健康上好ましくないからである。

なお、溶解度の測定方法については後述する。

[0017] 上記ハニカム構造体では、無機繊維として、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物及びホウ素化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物が含まれているため、イオン化傾向が高く、耐熱性に優れ、生理食塩水に対する溶解度が高い。そのため、ハニカム構造体等を生産、使用、破棄する際に、仮に体内に取り込まれたとしても、溶解し、体外へ排出されることとなるため、安全性に優れることとなる。

[0018] また、上記ハニカム構造体では、上述した無機繊維が用いられているため、 NO_x 吸蔵効果が付与されることとなる。

この理由は定かではないが、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物又はホウ素化合物と、 NO_x とが反応して硝酸塩を生成するため、 NO_x は、硝酸塩として吸

蔵されることが考えられる。

- [0019] また、上記ハニカム構造体において、触媒が担持されている場合、上述した 無機繊維が用いられているため、この触媒に対する硫黄(S)や硫黄酸化物(SO_x)、リン(P)による触媒の被毒を低減することができ、触媒能の低下を防止することができる。

この理由は定かではないが、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物又はホウ素化合物と、排気ガス中の、硫黄や硫黄酸化物、リンとが反応して、硫酸塩やリン酸塩が生成し、硫黄や硫黄酸化物、リンと、白金やロジウム等の触媒との反応を防止することが考えられる。

- [0020] 上記無機繊維の材料中の含有量の下限は、固形分で、10重量%が望ましく、20重量%がより望ましい。一方、上記無機繊維の材料中の含有量の上限は、固形分で、70重量%が望ましく、40重量%がより望ましく、30重量%がさらに望ましい。上記無機繊維の含有量が10重量%未満では、弾性が低下することがあり、一方、70重量%を超えると、熱伝導性の低下を招くとともに、弾性体としての効果が低下することがある。

- [0021] 上記無機繊維の作製方法としては特に限定されず、従来公知の無機繊維の製造方法を用いることができる。即ち、ブローイング法、スピニング法、ゾルーゲル法等を用いることができる。

- [0022] また、上記無機繊維のショット含有量の下限は、1重量%が望ましく、上限は、10重量%が望ましく、5重量%がより望ましく、3重量%がさらに望ましい。また、その繊維長の下限は、0.1 μm が望ましく、上限は、1000 μm が望ましく、100 μm がより望ましく、50 μm がさらに望ましい。

ショット含有量を1重量%未満とするのは製造上困難であり、ショット含有量が10重量%を超えると、柱状体の外周を傷つけてしまうことがある。また、繊維長が0.1 μm 未満では、弾性を有するハニカム構造体を形成することが難しく、1000 μm を超えると、毛玉のような形態をとりやすくなるため、シール材層の厚さを薄くすることができず、また、後述する無機粒子を配合した場合には、その分散が悪くなる。

- [0023] 上記シール材層は、その材料に、上記無機繊維の他、無機バインダ、有機バインダ、無機粒子等を含んでいてもよい。

上記無機バインダとしては、例えば、シリカゾル、アルミナゾル等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機バインダのなかでは、シリカゾルが望ましい。

- [0024] 上記無機バインダの材料中における含有量の下限は、固形分で、1重量%が望ましく、5重量%がより望ましい。一方、上記無機バインダの材料中における含有量の上限は、固形分で、30重量%が望ましく、15重量%がより望ましく、9重量%がさらに望ましい。上記無機バインダの含有量が1重量%未満では、接着強度の低下を招くことがあり、一方、30重量%を超えると、熱伝導率の低下を招くことがある。
- [0025] 上記有機バインダとしては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記有機バインダのなかでは、カルボキシメチルセルロースが望ましい。
- [0026] 上記有機バインダの材料中における含有量の下限は、固形分で、0.1重量%が望ましく、0.2重量%がより望ましく、0.4重量%がさらに望ましい。一方、上記有機バインダの材料中における含有量の上限は、固形分で、5.0重量%が望ましく、1.0重量%がより望ましく、0.6重量%がさらに望ましい。上記有機バインダの含有量が0.1重量%未満では、シール材層のマイグレーションを抑制するのが難しくなることがあり、一方、5.0重量%を超えると、シール材層の厚さによっては、製造するハニカム構造体に対する有機成分の割合が多くなりすぎ、ハニカム構造体の製造時に後工程として加熱処理を施す必要が生じる場合がある。
- [0027] 上記無機粒子としては、例えば、炭化物、窒化物等を挙げることができ、具体的には、炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素等からなる無機粉末又はウイスキー等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機粒子のなかでは、熱伝導性に優れる炭化珪素が望ましい。
- [0028] 上記無機粒子の材料中における含有量の下限は、固形分で3重量%が望ましく、10重量%がより望ましく、20重量%がさらに望ましい。一方、上記無機粒子の材料中の含有量の上限は、固形分で80重量%が望ましく、60重量%がより望ましく、40重量%がさらに望ましい。上記無機粒子の含有量が3重量%未満では、熱伝導率の低下

を招くことがあり、一方、80重量%を超えると、シール材層が高温にさらされた場合に、接着強度の低下を招くことがある。

[0029] 上記無機粒子の粒径の下限は、 $0.01\mu\text{m}$ が望ましく、 $0.1\mu\text{m}$ がより望ましい。一方、上記無機粒子の粒径の上限は、 $100\mu\text{m}$ が望ましく、 $15\mu\text{m}$ がより望ましく、 $10\mu\text{m}$ がさらに望ましい。無機粒子の粒径が $0.01\mu\text{m}$ 未満では、コストが高くなることがあり、一方、無機粒子の粒径が $100\mu\text{m}$ を超えると、接着力及び熱伝導性の低下を招くことがある。

[0030] さらに、ハニカム構造体10では、貫通孔11同士を隔てる壁部13が粒子捕集用フィルタとして機能するようになっている。

即ち、一の焼結体からなる柱状体15に形成された貫通孔11は、図1(b)に示したように、排気ガスの入口側又は出口側のいずれかが、封止材12により目封じされ、一の貫通孔11に流入した排気ガスは、必ず、貫通孔11を隔てる壁部13を通過した後、他の貫通孔11から排出されるようになっている。

[0031] 従って、図1に示したハニカム構造体10は、排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能することができる。なお、上記ハニカム構造体が、排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能する場合、貫通孔の壁部の全部が粒子捕集用フィルタとして機能するように構成されていてもよいし、貫通孔の壁部の一部のみが粒子捕集用フィルタとして機能するように構成されていてもよい。

[0032] また、第一の形態のハニカム構造体においては、必ずしも貫通孔の端部が目封じされていなくてもよく、目封じがされていない場合には、例えば、排気ガス浄化用触媒を担持させることが可能な触媒担持体として使用することができる。

[0033] また、第一の形態のハニカム構造体に形成された貫通孔の開口径は、全ての貫通孔で同一であってもよいし、異なってもよいが、端面全体を基準として、ガス流入セルの開口径がガス流出セルの開口径よりも大きいことが望ましい。即ち、一方の面側で端部が封止された貫通孔と、他方の面側で端部が封止された貫通孔とで開口径が異なるように第一の形態のハニカム構造体を構成することが望ましい。ガス流入セルに大量のアッシュを溜めることができ、効率よくパーティキュレートを燃焼させることができるため、排気ガス浄化用ハニカムフィルタとしての機能が発揮されやすくなるから

である。

- [0034] 一方の面側で端部が封止された貫通孔と、他方の面側で端部が封止された貫通孔とで開口径が異なる形態としては特に限定されず、例えば、図4(a)〜(c)に示したものの等を挙げることができる。

図4(a)は、一方の面側で端部が封止された貫通孔と、他方の面側で端部が封止された貫通孔とで開口径が異なる本発明のハニカム構造体のガス流入側の端面の一例を模式的に示した部分拡大図であり、図4(a)では、ガス流入セルとして、ガス流出側の端部が封止材により封止された開口径の大きな十字形の貫通孔51が設けられ、ガス流出セルとして、ガス流入側の端部が封止材52により封止された開口径の小さな四角形の貫通孔が設けられており、各セルは、壁部(又は隔壁)53により隔てられている。

- [0035] 図4(b)は、一方の面側で端部が封止された貫通孔と、他方の面側で端部が封止された貫通孔とで開口径が異なる本発明のハニカム構造体のガス流入側の端面の別の一例を模式的に示した部分拡大断面図であり、図4(b)では、ガス流入セルとして、ガス流出側の端部が封止材により封止された開口径の大きな略正八角形の貫通孔61が設けられ、ガス流出セルとして、ガス流入側の端部が封止材62により封止された開口径の小さな四角形の貫通孔が設けられており、各セルは、壁部(又は隔壁)63により隔てられている。

- [0036] 図4(c)は、一方の面側で端部が封止された貫通孔と、他方の面側で端部が封止された貫通孔とで開口径が異なる本発明のハニカム構造体のガス流入側の端面のさらに別の一例を模式的に示した部分拡大断面図であり、図4(c)では、ガス流入セルとして、ガス流出側の端部が封止材により封止された開口径の大きな略正六角形の貫通孔71が設けられ、ガス流出セルとして、ガス流入側の端部が封止材72により封止された開口径の小さな四角形の貫通孔が設けられており、各セルは、壁部(又は隔壁)73により隔てられている。

- [0037] また、第一の形態のハニカム構造体においては、各端面における貫通孔の開口率は、同一であってもよいし、異なってもよいが、一方の面側で端部が封止された貫通孔と、他方の面側で端部が封止された貫通孔とで、各端面における開口率が異な

るように第一の形態のハニカム構造体を構成した場合には、ガス流入側の開口率を大きくすることが望ましい。ガス流入セルに大量のアッシュを溜めることができ、圧力損失の上昇を抑えることができるため、排気ガス浄化用ハニカムフィルタとしての機能が発揮されやすくなるからである。なお、各端面における開口率が異なる場合における具体的な貫通孔の形状としては、例えば、上述した図4(a)ー(c)に示したよう形状等が挙げられる。

[0038] また、第一の形態のハニカム構造体の形状は、図1に示したような円柱状に限定されるわけではなく、楕円柱状のような断面が扁平形状である柱状、角柱状であってもよい。

[0039] 次に、第一の形態のハニカム構造体の材料等について説明する。

上記多孔質セラミックからなる柱状体の材料としては特に限定されず、例えば、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化チタン等の窒化物セラミック、炭化ケイ素、炭化ジルコニウム、炭化チタン、炭化タンタル、炭化タングステン等の炭化物セラミック、アルミナ、ジルコニア、コージュライト、ムライト等の酸化物セラミック等を挙げることができるが、通常、コージュライト等の酸化物セラミックが使用される。安価に製造することができるとともに、比較的熱膨張係数が小さく、使用中に酸化されることがないからである。なお、上述したセラミックに金属ケイ素を配合したケイ素含有セラミック、ケイ素やケイ酸塩化合物で結合されたセラミックも用いることができ、例えば、炭化ケイ素に金属ケイ素を配合したものが好適に使用される。

[0040] また、第一の形態のハニカム構造体を排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして使用する場合、上記多孔質セラミックの平均気孔径は5ー100 μm であることが望ましい。平均気孔径が5 μm 未満であると、パーティキュレートが容易に目詰まりを起こすことがある。一方、平均気孔径が100 μm を超えると、パーティキュレートが気孔を通り抜けてしまい、該パーティキュレートを捕集することができず、フィルタとして機能することができないことがある。

[0041] なお、上記多孔質セラミック部材の気孔径は、例えば、水銀圧入法、走査型電子顕微鏡(SEM)による測定等、従来公知の方法により測定することができる。

また、第一の形態のハニカム構造体を排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして使用する

る場合、上記多孔質セラミックの気孔率は特に限定されないが、40〜80%であることが望ましい。気孔率が40%未満であるとすぐに目詰まりを起こすことがある。一方、気孔率が80%を超えると、柱状体の強度が低下して容易に破壊されることがある。

なお、上記気孔率は、水銀圧入法、アルキメデス法及び走査型電子顕微鏡(SEM)による測定等、従来公知の方法により測定することができる。

[0042] このような柱状体を製造する際に使用するセラミックの粒径としては特に限定されないが、後の焼成工程で収縮が少ないものが望ましく、例えば、0.3〜50 μm 程度の平均粒径を有する粉末100重量部と、0.1〜1.0 μm 程度の平均粒径を有する粉末5〜65重量部とを組み合わせたものが望ましい。上記粒径のセラミック粉末を上記配合で混合することで、多孔質セラミックからなる柱状体を製造することができるからである。

[0043] 第一の形態のハニカム構造体が、図1に示したように、貫通孔の端部に封止材が封止されている場合、該封止材の材料としては特に限定されず、例えば、上記柱状体の材料と同様のもの等を挙げることができる。

[0044] また、第一の形態のハニカム構造体は、触媒担持体として使用することができ、この場合、上記ハニカム構造体に排気ガスを浄化するための触媒(排気ガス浄化用触媒)を担持することとなる。

上記ハニカム構造体を触媒担持体として使用することにより、排気ガス中のHC、CO、NO_x等の有害成分や、ハニカム構造体に僅かに含まれている有機成分から生じるHC等を確実に浄化することができることとなる。

上記排気ガス浄化用触媒としては特に限定されず、例えば、白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属を挙げることができる。これらの貴金属は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

[0045] このように触媒が担持される場合においては、上述したように上記無機繊維が用いられることにより、NO_x吸蔵効果が付与され、上記触媒の被毒を低減することができ、排気ガス浄化能に優れることとなる。

[0046] 但し、上記貴金属からなる排気ガス浄化用触媒は、所謂、三元触媒であるが、上記排気ガス浄化用触媒としては、上記貴金属に限定されることはなく、排気ガス中のC

O、HC及びNO_x等の有害成分を浄化することができる触媒であれば、任意のものを
用いることができる。例えば、排気ガス中のNO_xを浄化するためにアルカリ金属、ア
ルカリ土類金属等を担持させることができる。また、助触媒として、希土類酸化物等を
加えることもできる。

[0047] このように、第一の形態のハニカム構造体に排気ガス浄化用触媒が担持されてい
ると、エンジン等の内燃機関から排出された排気ガスに含有されているCO、HC及び
NO_x等の有害成分と、上記排気ガス浄化用触媒とが接触することで、主に下記反応
式(1)～(3)に示したような反応が促進される。

[0048] $\text{CO} + (1/2)\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 \cdots (1)$

$\text{C}_m\text{H}_n + (m + (n/4))\text{O}_2 \rightarrow m\text{CO}_2 + (n/2)\text{H}_2\text{O} \cdots (2)$

$\text{CO} + \text{NO} \rightarrow (1/2)\text{N}_2 + \text{CO}_2 \cdots (3)$

[0049] 上記反応式(1)、(2)より、排気ガスに含有されているCOとHCとは、CO₂とH₂Oとに
酸化され、また、上記反応式(3)より、排気ガスに含有されているNO_xは、COにより
N₂及びCO₂に還元されるのである。

即ち、上記排気ガス浄化用触媒が担持されたハニカム構造体では、排気ガスに含有
されるCO、HC及びNO_x等の有害成分が、CO₂、H₂O及びN₂等に浄化され、外部
へ排出されることとなる。

[0050] また、第一の形態のハニカム構造体に排気ガス浄化用触媒が担持されている場合、
この触媒は、貫通孔内に均一に担持されていてもよいが、貫通孔内の一部の領域に
のみ担持されていてもよいし、ガス流入側及びガス流出側のいずれか一方から他方
に向って、濃度勾配を有するように担持されていてもよい。

[0051] また、第一の形態のハニカム構造体は、排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能
するように、貫通孔の端部が目封じされるとともに、排気ガス浄化用触媒が担持され
ていてもよい。

この場合、排気ガス浄化用触媒は、ガス流入セル及びガス流出セルの両方に担持さ
れていてもよいし、いずれか一方にのみ担持されていてもよいが、ガス流出セルにの
み担持されていることが望ましい。排気ガス浄化用ハニカムフィルタとしての機能と、
排気ガス浄化用触媒により排気ガスを浄化する機能とを効率よく発揮することができ

るからである。

- [0052] また、第一の形態のハニカム構造体において、触媒が担持されている場合、触媒の反応性を向上させるために、ハニカム構造体について、薄壁(0.01〜0.2mm)で、高密度(400〜1500セル/平方インチ(62〜233セル/cm²))として、比表面積を大きくさせてもよい。また、これにより、排気ガスによって昇温性能を向上させることも可能になる。

一方、上述したように触媒の反応性を向上させた場合、特に隔壁の厚さを薄くした場合には、排気ガスによって、ハニカム構造体が腐食(風蝕)されるおそれがある。そのため、排気ガス流入側の端部(好ましい端部からの厚さは、端部から1〜10mmに渡る部分)の腐食防止(耐エロージョン性向上)を図るべく、下記の方法により、端部の強度を向上させることが望ましい。

- [0053] 具体的には、例えば、端部の隔壁を基材よりも、1.1〜2.5倍程度肉厚にする方法、ガラス層を設けたり、ガラス成分の比率を高くしたりする方法(基材に比べてガラスが溶融することによって防止できる)、気孔容積や気孔径を小さくさせて緻密化(具体的には、例えば、端部の気孔率を端部以外の基材の気孔率より3%以下低い気孔率とする。また、好ましくは端部の気孔率を30%以下とする。)する方法、燐酸塩、重リン酸アルミニウム、シリカとアルカリ金属の複合酸化物、シリカゾル、ジルコニアゾル、アルミナゾル、チタニアゾル、コージェライト粉末、コージェライトセルベン、タルク、アルミナ等を付与して焼成し強化部を形成する方法、触媒層を厚く(基材の1.5倍以内の厚みを付与する)する方法等が挙げられる。

- [0054] 次に、第一の形態の多孔質セラミックからなる柱状のハニカム構造体を製造する方法(以下、第一の製造方法ともいう)について説明する。

まず、上述したようなセラミック粉末に、バインダ及び分散媒液を加えて原料ペーストを調製する。

- [0055] 上記バインダとしては特に限定されず、例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレングリコール、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等を挙げることができる。

上記バインダの配合量は、通常、セラミック粉末100重量部に対して、1〜10重量部

程度が望ましい。

- [0056] 上記分散媒液としては特に限定されず、例えば、ベンゼン等の有機溶媒；メタノール等のアルコール、水等を挙げることができる。

上記分散媒液は、原料ペーストの粘度が一定範囲内となるように、適量配合する。

これらセラミック粉末、バインダ及び分散媒液は、アトライター等で混合された後、ニーダー等で十分に混練し、押出成形法等により、図1に示した柱状体15と略同形状の柱状のセラミック成形体を作製する。

- [0057] また、上記原料ペーストには、必要に応じて成形助剤を添加してもよい。

上記成形助剤としては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹼、ポリアルコール等を挙げることができる。

- [0058] 次に、上記セラミック成形体を、マイクロ波乾燥機等を用いて乾燥させる。

その後、必要に応じて、所定の貫通孔に封止材を充填する封口処理を施し、再度、マイクロ波乾燥機等で乾燥処理を施す。上記封止材としては特に限定されず、例えば、上記原料ペーストと同様のものを挙げることができる。

本工程で封口処理を施した場合には、後工程を経ることにより排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能するハニカム構造体を製造することができる。

次に、上記セラミック成形体に所定の条件で脱脂、焼成を行うことにより、多孔質セラミックからなる柱状体15を製造する。

- [0059] その後、このようにして製造した柱状体15の外周にシール材層14の層を形成する。上記シール材層の層を形成するためのシール材ペーストとしては、特に限定されず、例えば、上述したような無機繊維に加えて、無機バインダ、有機バインダ、無機粒子等を含むものを使用することができる。

また、上記シール材ペースト中には、少量の水分や溶剤等を含んでいてもよいが、このような水分や溶剤等は、通常、シール材ペーストを塗布した後の加熱等により殆ど飛散する。

このシール材ペースト中には、シール材ペーストを柔軟にし、流動性を付与して塗布しやすくするため、上記した無機繊維、無機バインダ、有機バインダ及び無機粒子のほかに、およそ総重量の35〜65重量%程度の水分や他のアセトン、アルコール等

の溶剤等が含まれていてもよく、このシール材ペーストの粘度は、 $45 \pm 5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (4万〜5万cps(cP))が望ましい。

[0060] そして、このようにして形成したシール材ペースト層を120℃程度の温度で乾燥させることにより、水分を蒸発させてシール材層14とし、図1に示したような、柱状体15の外周にシール材層14が形成されたハニカム構造体10とすることができる。
このような工程を経ることにより第一の形態のハニカム構造体を製造することができる。

[0061] 次に、第二の形態のハニカム構造体について、図2、3を参照しながら説明する。

図2は、第二の形態のハニカム構造体の一例を模式的に示す斜視図である。

図3(a)は、図2に示した第二の形態のハニカム構造体に用いる多孔質セラミック部材を模式的に示した斜視図であり、(b)は、(a)のB-B線断面図である。

[0062] 図2に示すように、第二の形態のハニカム構造体20は、多孔質セラミック部材30がシール材層23を介して複数個結束されてセラミックブロック25を構成し、このセラミックブロック25の周囲にシール材層24が形成されている。

また、この多孔質セラミック部材30は、図3に示すように、長手方向に多数の貫通孔31が並設され、貫通孔31同士を隔てる隔壁33が粒子捕集用フィルタとして機能するようになっている。

ここで、シール材層としては、第一の形態のハニカム構造体で説明したシール材層と同様のシール材層、即ち、シリカ60〜85重量%、並びに、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物及びホウ素化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物15〜40重量%を含む無機繊維を含んでなるシール材層が形成されている。

[0063] 上記ハニカム構造体では、無機繊維として、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物及びホウ素化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物が含まれているため、イオン化傾向が高く、耐熱性に優れ、生理食塩水に対する溶解度が高い。そのため、ハニカム構造体等を生産、使用、破棄する際に、仮に体内に取り込まれたとしても、溶解し、体外へ排出されることとなるため、安全性に優れることとなる。

[0064] また、上記ハニカム構造体では、上述した無機繊維が用いられているため、NO_x吸蔵効果が付与されることとなる。

この理由は定かではないが、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物又はホウ素化合物と、 NO_x とが反応して硝酸塩を生成するため、 NO_x は、硝酸塩として吸蔵されることが考えられる。

- [0065] また、上記ハニカム構造体において、触媒が担持されている場合、上述した 無機繊維が用いられているため、この触媒に対する硫黄(S)や硫黄酸化物(SO_x)、リン(P)による触媒の被毒を低減することができ、触媒能の低下を防止することができる。

この理由は定かではないが、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物又はホウ素化合物と、排気ガス中の、硫黄や硫黄酸化物、リンとが反応して、硫酸塩やリン酸塩が生成し、硫黄や硫黄酸化物、リンと、白金やロジウム等の触媒との反応を防止することが考えられる。

- [0066] また、シール材層24は、ハニカム構造体20を内燃機関の排気通路に設置した際、セラミックブロック25の外周部から排気ガスが漏れ出すことを防止すること、及び、セラミックブロック自体を保護することを目的に設けられているものである。

また、シール材層23は、多孔質セラミック部材30同士を接着させること、及び、多孔質セラミック部材30から排気ガスが漏れ出すことを防止することを目的に設けられている。このシール材層23は、接着材層ともいうこととする。

従って、図2、3に示したハニカム構造体20は、排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能することができる。

- [0067] なお、第二の形態のハニカム構造体もまた、第一の形態のハニカム構造体と同様、必ずしも貫通孔の端部が目封じされていなくてもよく、目封じされていない場合には、例えば、排気ガス浄化用触媒を担持させることが可能な触媒担持体として使用することができる。

また、触媒が担持される場合においては、上述したように上記無機繊維が用いられることにより、 NO_x 吸蔵効果が付与され、上記触媒の被毒を低減することができ、排気ガス浄化能に優れることとなる。

- [0068] また、第二の形態のハニカム構造体に形成された貫通孔の開口径や開口率は、第一の形態のハニカム構造体に形成された貫通孔の開口径や開口率と同様、全ての貫通孔で同一であってもよいし、異なってもよいが、ガス流入セルの開口径又は

開口率がガス流出セルの開口径又は開口率よりも大きいことが望ましい。

[0069] 即ち、一方の面側で端部が封止された貫通孔と、他方の面側で端部が封止された貫通孔とで開口径が異なるように第一の形態のハニカム構造体を構成することが望ましい。ガス流入セルに大量のアッシュを溜めることができ、効率よくパーティキュレートを燃焼させることができるため、排気ガス浄化用ハニカムフィルタとしての機能が発揮されやすくなるからである。

[0070] また、同様の理由で、一方の面側で端部が封止された貫通孔と、他方の面側で端部が封止された貫通孔とで、各端面における開口率が異なるように第一の形態のハニカム構造体を構成することもできる。

一方の面側で端部が封止された貫通孔と、他方の面側で端部が封止された貫通孔とで開口径や開口率が異なる形態としては第一の形態のハニカム構造体と同様に特に限定されず、例えば、図6(a)～(c)に示したものを挙げることができる。

また、第二の形態のハニカム構造体の形状は、図2に示した円柱状に限定されるわけではなく、楕円柱状のような断面が扁平形状である柱状、角柱状であってもよい。

[0071] 次に、第二の形態のハニカム構造体の材料等について説明する。

上記多孔質セラミック部材の材料としては特に限定されず、例えば、上述した第一の形態のハニカム構造体において説明した柱状体の材料と同様の窒化物セラミック、炭化物セラミック及び酸化物セラミック等を挙げることができるが、これらのなかでは、耐熱性が大きく、機械的特性に優れ、かつ、熱伝導率も大きい炭化ケイ素が望ましい。なお、上述したセラミックに金属ケイ素を配合したケイ素含有セラミック、ケイ素やケイ酸塩化合物で結合されたセラミックも用いることができ、例えば、炭化ケイ素に金属ケイ素を配合したものが好適に使用される。

[0072] また、上記多孔質セラミック部材の平均気孔径及び気孔率は特に限定されず、上述した第一の形態のハニカム構造体の平均気孔径及び気孔率と同様であることが望ましく、このような多孔質セラミック部材を製造する際に使用するセラミックの粒径も特に限定されず、上述した第一の形態のハニカム構造体と同様であることが望ましい。

[0073] また、第二の形態のハニカム構造体は、触媒担持体として使用することができ、この場合、上記ハニカム構造体に、排気ガス浄化用触媒を担持することとなる。

上記排気ガス浄化用触媒としては、第一の形態のハニカム構造体を触媒担持体として使用する際に用いる排気ガス浄化用触媒と同様のもの等を挙げることができる。さらに、第二の形態のハニカム構造体に、第一の形態のハニカム構造体と同様、排気ガス浄化用触媒は、貫通孔内に均一に担持されていてもよいが、貫通孔内の一部の領域にのみ担持されていてもよいし、ガス流入側及びガス流出側のいずれか一方から他方に向って、濃度勾配を有するように担持されていてもよい。

- [0074] また、第二の形態のハニカム構造体は、第一の形態のハニカム構造体と同様、排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能するように、貫通孔の端部が目封じされるとともに、排気ガス浄化用触媒が担持されていてもよい。

この場合、排気ガス浄化用触媒は、ガス流入セル及びガス流出セルの両方に担持されていてもよいし、いずれか一方にのみ担持されていてもよいが、ガス流出セルにのみ担持されていることが望ましい。排気ガス浄化用ハニカムフィルタとしての機能と、排気ガスを浄化する機能とを効率よく発揮することができるからである。

- [0075] また、第二の形態のハニカム構造体においても、第一の形態のハニカム構造体と同様、触媒が担持されている場合、触媒の反応性を向上させるために、薄壁、高密度として、比表面積を大きくさせてもよい。また、これにより、排気ガスによって昇温性能を向上させることも可能になる。

一方、第一の形態のハニカム構造体と同様、触媒の反応性を向上させた場合には、特に隔壁の厚さを薄くした場合には、耐エロージョン性向上を図るべく、端部の強度を向上させることが望ましい。

- [0076] また、第二の形態のハニカム構造体では、図2、3に示したように、その外周にシール材層が形成されていることが望ましく、この場合、該シール材層を構成する材料としては、第一の形態のハニカム構造体に形成するシール材層の材料と同様のもの等を挙げることができる。

- [0077] 次に、多孔質セラミックがシール材層を介して複数個結束された第二の形態のハニカム構造体を製造する方法(以下、第二の製造方法ともいう)について、図2、3を参照しながら説明する。

具体的には、まず、セラミックブロック25となるセラミック積層体を作製する。

上記セラミック積層体は、多数の貫通孔31が隔壁33を隔てて長手方向に並設された角柱形状の多孔質セラミック部材30が、シール材層23を介して複数個結束された柱状構造である。

- [0078] 多孔質セラミック部材30を製造するには、まず、上述したようなセラミック粉末にバインダ及び分散媒液を加えて混合組成物を調製する。

上記混合組成物を調製する方法としては特に限定されず、例えば、上記第一の製造方法で説明した原料ペーストを調製する方法と同様の方法を挙げることができる。

次に、上記混合組成物を、アトライター等で混合し、ニーダー等で十分に混練した後、押出成形法等により、図3に示した多孔質セラミック部材30と略同形状の柱状の生成形体を作製する。

上記生成形体を、マイクロ波乾燥機等を用いて乾燥させた後、所定の貫通孔に封止材を充填する封口処理を施し、再度、マイクロ波乾燥機等で乾燥処理を施す。

上記封止材としては特に限定されず、例えば、上記混合組成物と同様のものを挙げることができる。

- [0079] 次に、上記封口処理を経た生成形体を、酸素含有雰囲気下、300〜650℃程度に加熱することで脱脂し、バインダ等を揮散させるとともに、分解、消失させ、略セラミック粉末のみを残留させる。

そして、上記脱脂処理を施した後、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下、1400〜2200℃程度に加熱することで焼成し、セラミック粉末を焼結させて多孔質セラミック部材30を製造する。

- [0080] 次に、多孔質セラミック部材30の側面30a、30bに、シール材層23となるシール材ペーストを均一な厚さで塗布してペースト層を形成し、このペースト層の上に、順次他の多孔質セラミック部材30を積層する工程を繰り返し、所定の大きさの柱状のセラミック積層体を作製する。

- [0081] 次に、このセラミック積層体を50〜100℃、1時間程度の条件で加熱して上記ペースト層を乾燥、固化させてシール材層23とし、その後、例えば、ダイヤモンドカッター等を用いて、その外周部を図2に示したような形状に切削することで、セラミックブロック25を作製する。

なお、シール材層23となるシール材ペーストを構成する材料としては特に限定されず、例えば、第一の製造方法で説明したシール材ペーストと同様の材料を挙げることができる。

また、乾燥させたセラミック積層体の外周部を切削する前に、必要に応じて、上記セラミック積層体を、その長手方向に垂直に切断してもよい。

- [0082] このような処理を経ることにより、製造するハニカム構造体の長手方向の長さが所定の長さになるとともに、上記ハニカム構造体の端面に平坦化処理が施されたこととなり、特に上記端面の平面度を2mm以下とすることができる。

なお、上記セラミック積層体の長手方向とは、セラミック積層体を構成する多孔質セラミック部材の貫通孔に平行な方向をいい、また、例えば、セラミック積層体を作製する工程で、多数の多孔質セラミック部材を積層、接着することで、多孔質セラミック部材の端面が、形成する面の長さの方が、その側面の長さよりも長い場合であっても、多孔質セラミック部材の側面に平行な方向のことをセラミック積層体の長手方向という。

- [0083] 上記セラミック積層体をその長手方向に垂直に切断する方法としては特に限定されず、例えば、ダイヤモンドカッター等を用いて、セラミック積層体の端面近傍であって、全ての多孔質セラミック部材が重なっている部分をセラミック積層体の長手方向に垂直に切断する方法を挙げることができる。

- [0084] 次に、このようにして作製したセラミックブロック25の周囲にシール材層24の層を形成する。これにより、多孔質セラミック部材がシール材層を介して複数個結束されたハニカム構造体とすることができる。

なお、このシール材層を形成する方法としては特に限定されず、例えば、上記第一のハニカム構造体の製造方法において説明した方法と同様の方法を挙げることができる。

このような工程を経ることにより第二の形態のハニカム構造体を製造することができる。

- [0085] また、上記第一又は第二の製造方法を用いて本発明のハニカム構造体には、製造後、排気ガス浄化用触媒を担持させてもよい。すなわち、本発明のハニカム構造体を触媒担持体として使用する場合、排気ガス浄化用触媒を担持させることにより、本発

明のハニカム構造体に排気ガス中のHC、CO、NO_x等の有害成分や本発明のハニカム構造体に僅かに含まれている有機成分から生じるガスを浄化する機能を付与することができる。

また、上述したように、貫通孔の一方を封口するとともに、貫通孔内に排気ガス浄化用触媒を付与した場合には、本発明のハニカム構造体は、排気ガス中のパティキュレートを捕集する粒子捕集用フィルタとして機能するとともに、排気ガス中のHC、CO、NO_x等の有害成分や本発明のハニカム構造体に僅かに含まれている有機成分から生じるガスを浄化する機能を有することとなる。

[0086] 次に、第二の本発明のハニカム構造体について説明する。

第二の本発明のハニカム構造体は、主に無機繊維からなり、複数の貫通孔が壁部を隔てて長手方向に並設された柱状のハニカム構造体であって、

上記無機繊維は、シリカ60～85重量%、並びに、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物及びホウ素化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物15～40重量%を含むことを特徴とする。

[0087] 上記ハニカム構造体では、無機繊維として、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物及びホウ素化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物が含まれているため、イオン化傾向が高く、耐熱性に優れ、生理食塩水に対する溶解度が高い。そのため、ハニカム構造体等を生産、使用、破棄する際に、仮に体内に取り込まれたとしても、溶解し、体外へ排出されることとなるため、安全性に優れることとなる。

[0088] また、上記ハニカム構造体では、上述した無機繊維が用いられているため、NO_x吸蔵効果が付与されることとなる。

この理由は定かではないが、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物又はホウ素化合物と、NO_xとが反応して硝酸塩を生成するため、NO_xは、硝酸塩として吸蔵されることが考えられる。

[0089] また、上記ハニカム構造体において、触媒が担持されている場合、上述した 無機繊維が用いられているため、この触媒に対する硫黄(S)や硫黄酸化物(SO_x)、リン(P)による触媒の被毒を低減することができ、触媒能の低下を防止することができる。

この理由は定かではないが、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物又はホ

ウ素化合物と、排気ガス中の、硫黄や硫黄酸化物、リンとが反応して、硫酸塩やリン酸塩が生成し、硫黄や硫黄酸化物、リンと、白金やロジウム等の触媒との反応を防止することが考えられる。

- [0090] 第二の本発明のハニカム構造体は、主に無機繊維からなり、上記無機繊維は、シリカ60〜85重量%、並びに、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物及びホウ素化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物15〜40重量%を含むものである。

上記シリカや、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、ホウ素化合物の具体例は、第一の本発明に用いられる無機繊維と同様である。

- [0091] 上記無機繊維の平均繊維長の望ましい下限値は0.1mm、望ましい上限値は100mm、より望ましい下限値は0.5mm、より望ましい上限値は50mmである。

また、上記無機繊維の平均繊維径の望ましい下限値は1 μ m、望ましい上限値は30 μ m、より望ましい下限値は2 μ m、より望ましい上限値は10 μ mである。

- [0092] 上記ハニカム構造体は、上記無機繊維のほかに、一定の形状を維持するためにこれらの無機繊維同士を結合するバインダを含んでいてもよい。

上記バインダとしては特に限定されず、珪酸ガラス、珪酸アルカリガラス、ホウ珪酸ガラス等の無機ガラス、アルミナゾル、シリカゾル、チタニアゾル等が挙げられる。

- [0093] 上記バインダを含む場合、その含有量の望ましい下限は5重量%、望ましい上限は50重量%であり、より望ましい下限は10重量%、より望ましい上限は40重量%である。

- [0094] 上記ハニカム構造体のみかけの密度の望ましい下限値は、0.05g/cm³、望ましい上限値は、1.00g/cm³、より望ましい下限値は、0.10g/cm³、より望ましい上限値は、0.50g/cm³である。

また、上記ハニカム構造体の気孔率の望ましい下限値は、60容量%、望ましい上限値は、98容量%、より望ましい下限値は、80容量%、より望ましい上限値は、95容量%である。

なお、みかけの密度や気孔率は、例えば、重量法、アルキメデス法、走査型電子顕微鏡(SEM)による測定等、従来公知の方法により測定することができる。

[0095] 本発明のハニカム構造体を構成する無機繊維には、白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属からなる触媒が担持されていてもよい。また、貴金属に加えて、アルカリ金属(元素周期表1族)、アルカリ土類金属(元素周期表2族)、希土類元素(元素周期表3族)、遷移金属元素が加わることもある。

このような触媒が担持されていることで、本発明のハニカム構造体を用いたフィルタは、排気ガス中のパーティキュレートを捕集し、触媒により再生処理を行うことができるフィルタとして機能するとともに、排気ガスに含有されるCO、HC及びNO_x等を浄化するための触媒コンバータとして機能することができる。

[0096] 上記貴金属からなる触媒が担持された本発明に係るハニカム構造体は、従来公知の触媒付DPF(ディーゼル・パーティキュレート・フィルタ)と同様のガス浄化装置として機能するものである。従って、ここでは、本発明のハニカム構造体が触媒コンバータとしても機能する場合の詳しい説明を省略する。

[0097] 上記ハニカム構造体は、無機粒子及び金属粒子を少量含んでいてもよい。上記無機粒子としては、例えば、炭化物、窒化物、酸化物等を挙げることができ、具体的には、炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア等からなる無機粉末等を挙げることができる。金属粒子としては、例えば、金属シリコン、アルミニウム、鉄、チタン等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0098] 次に、図面を参照しながら第二の本発明のハニカム構造体の実施形態を説明する。図5(a)は、第二の本発明のハニカム構造体の具体例を模式的に示した斜視図であり、(b)は、そのA-A線断面図である。

[0099] また、第二の本発明のハニカム構造体は、図5に示したように、厚さが0.1〜20mm程度のシート状物110aを積層して形成した積層体であり、長手方向に貫通孔111が重なり合うように、シート状物110aが積層されている。

ここで、貫通孔が重なり合うように積層されているとは、隣り合うシート状物に形成された貫通孔同士が連通するように形成されていることをいう。

[0100] 上記シート状物は、抄造法等により容易に得ることができ、これを積層することにより積層体からなるハニカム構造体を得ることができるからである。積層体は、無機の接

着剤等により接着形成されていてもよく、単に物理的に積層されているのみであってもよい。

また、積層体を作製する際には、排気管に装着するためのケーシング(金属製の筒状体)に、直接、積層し、圧力を加えることにより、ハニカム構造体を構成することができる。シート状物の作成方法、積層方法等については、後述する。

[0101] ハニカム構造体110は、貫通孔のいずれか一端が目封じされた多数の有底孔111が壁部113を隔てて長手方向に並設され、フィルタとして機能する円柱形状のものである。

—即ち、図5(b)に示したように、有底孔111は、排気ガスの入口側又は出口側に相当する端部のいずれかが目封じされ、一の有底孔111に流入した排気ガスは、必ず有底孔111を隔てる隔壁113を通過した後、他の有底孔111から流出し、フィルタとして機能するようになっている。

[0102] 上記壁部の厚さの望ましい下限値は、0.2mm、望ましい上限値は、10.0mm、より望ましい下限値は、0.3mm、より望ましい上限値は、6.0mmである。

[0103] 上記ハニカム構造体の長手方向に垂直な断面における貫通孔の密度の望ましい下限値は、0.16個/cm²(1.0個/in²)、望ましい上限値は、62個/cm²(400個/in²)、より望ましい下限値は、0.62個/cm²(4.0個/in²)、より望ましい上限値は、31個/cm²(200個/in²)である。

また、貫通孔の大きさは、1.4mm×1.4mm〜16mm×16mmが望ましい。

[0104] 図5に示したハニカム構造体110の形状は円柱状であるが、第二の本発明のハニカム構造体は、円柱状に限定されることはなく、例えば、楕円柱状や角柱状等任意の柱形状、大きさのものであってもよい。

[0105] また、エンジン直下に配置する場合には、フィルタのスペースは非常に限られ、フィルタの形状も複雑なものとなるが、本発明の場合、図8(a)に示すように、片側に凹部が形成された形状のフィルタ130や、図8(b)に示すように、両側に凹部が形成された形状のフィルタ140のような複雑な形状であっても、抄造シート130a、140aを長手方向に重ねることにより、容易に作製することができる。また、抄造シート130a、130bを長手方向に重ねるので、長手方向に曲がっている場合や長手方向に少しずつ変

形していつている場合であっても、容易に作製することができるという大きな特徴を有する。

[0106] ハニカム構造体を用いたフィルタを再生させるとは、捕集したパーティキュレートを燃焼させることを意味するが、本発明のハニカム構造体を再生する方法としては、排気ガス流入側に設けた加熱手段によりハニカム構造体を加熱するような方式であってもよく、ハニカム構造体に酸化触媒を担持させ、この酸化触媒により排気ガス中の炭化水素等が酸化することによって発生する熱を利用することで、排気ガスの浄化と並行して再生を行う方式であってもよい。さらに、固体のパーティキュレートを直接酸化する触媒をフィルタに設ける方式やフィルタの上流側に設けた酸化触媒によりNO_xを酸化してNO₂を生成し、そのNO₂を用いてパーティキュレートを酸化する方式であってもよい。

[0107] 次に、第二の本発明のハニカム構造体の製造方法について、図6に基づいて説明する。

(1) 無機繊維への触媒付与工程

シリカ60〜85重量%、並びに、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物及びホウ素化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物15〜40重量%を含む無機繊維(第一の本発明のハニカム構造体のシール材層を構成する無機繊維と同様の無機繊維)を、例えば、Pt等の貴金属からなる触媒を担持した酸化物のスラリーに含浸した後引き上げ、加熱することにより、触媒が付着した無機繊維を調製する。触媒を含むスラリーに無機繊維を含浸した後引き上げ、加熱することにより、直接、無機繊維に触媒を付着させてもよい。触媒の担持量は、0.01〜1g/無機繊維10gが好ましい。触媒が担持されていないハニカム構造体を製造する際には、この工程は必要ない。

[0108] このように、第二の本発明のハニカム構造体では、成形前に構成材料である無機繊維に直接触媒を付与することができるため、触媒をより均一に分散させた状態で付着させることができる。そのため、得られるハニカム構造体では、パーティキュレートの燃焼機能及び有害ガスの浄化機能を増大させることができる。なお、触媒の付与は、抄造シートを作製後に行ってもよい。

[0109] (2) 抄造用スラリーの調製工程

次に、水1リットルに対し(1)の工程で得られた触媒を担持した無機繊維を5〜100gの割合で分散させ、そのほかにシリカゾル等の無機バインダを無機繊維100重量部に対して10〜40重量部、アクリルラテックス等の有機バインダを1〜10重量部の割合で添加し、さらに、必要により、硫酸アルミニウム等の凝結剤、ポリアクリルアミド等の凝集剤を少量添加し、充分攪拌することにより抄造用スラリーを調製する。

[0110] 上記有機バインダとしては、例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレングリコール、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルアルコール、スチレンブタジエンゴム等を挙げることができる。

[0111] (3) 抄造工程

(2)で得られたスラリーを、所定形状の穴が互いに所定の間隔で形成された穴開きメッシュにより抄き、得られたものを100〜200℃程度の温度で乾燥することにより、図7(a)に示すような、所定厚さの抄造シート110aを得る。抄造シート110aの厚さは、0.1〜20mmが望ましい。

本発明では、例えば、所定形状の穴が市松模様形成されているメッシュを用いることにより、両端部用の抄造シート110bを得ることができる。すなわち、この抄造シートを数枚両端部に用いれば、貫通孔を形成した後、両端部の所定の貫通孔を塞ぐという工程を行うことなく、フィルタとして機能するハニカム構造体を得ることができる。

[0112] (4) 積層工程

図7(b)に示すように、片側に抑え用の金具を有する円筒状のケーシング123を用い、まず、ケーシング123内に、両端部用の抄造シート110bを数枚積層した後、内部用の抄造シート110aを所定枚数積層する。そして、最後に、両端部用の抄造シート110bを数枚積層し、さらにプレスを行い、その後、もう片方にも、抑え用の金具を設置、固定することにより、キャニングまで完了したハニカム構造体を作製することができる。もちろん、この工程では、貫通孔が重なり合うように、抄造シート110a、110bを積層する。

[0113] 第二の本発明のハニカム構造体の用途は特に限定されないが、車両の排気ガス浄化装置に用いることが望ましい。

図7は、第二の本発明のハニカム構造体が設置された車両の排気ガス浄化装置の

一例を模式的に示した断面図である。

- [0114] 図7に示したように、排気ガス浄化装置210では、第二の本発明のハニカム構造体220の外方をケーシング223が覆っており、ケーシング223の排気ガスが導入される側の端部には、エンジン等の内燃機関に連結された導入管224が接続されており、ケーシング223の他端部には、外部に連結された排出管225が接続されている。なお、図7中、矢印は排気ガスの流れを示している。
- [0115] このような構成からなる排気ガス浄化装置210では、エンジン等の内燃機関から排出された排気ガスは、導入管224を通過してケーシング223内に導入され、ハニカム構造体220の貫通孔から壁部(隔壁)を通過してこの壁部(隔壁)でパーティキュレートが捕集されて浄化された後、排出管225を通過して外部へ排出されることとなる。
- [0116] そして、ハニカム構造体220の壁部(隔壁)に大量のパーティキュレートが堆積し、圧力損失が高くなると、上述した手段によってハニカム構造体220の再生処理を行う。
- [0117] 第二の本発明のハニカム構造体が、このように単に、抄造シートを物理的に積層しているのみであると、このハニカム構造体を上記排気通路に配設した際、このハニカム構造体にある程度の温度分布が発生しても、一枚の抄造シートの温度分布は小さく、クラック等が発生しにくい。
- [0118] また、上記抄造により、上記無機繊維は、抄造シートの主面にほぼ平行に配向し、積層体を作製した際には、上記無機繊維は、貫通孔の形成方向に対して水平な面に比べて貫通孔の形成方向に対して垂直な面に沿ってより多く配向している。従って、排気ガスがハニカム構造体の壁部を透過しやすくなる結果、初期の圧力損失を低減することができるとともに、パーティキュレートを壁内部により深層ろ過しやすくなり、壁部表面でケーキ層が形成されることを抑制して、パーティキュレート捕集時の圧力損失の上昇を抑制することができる。
- [0119] また、排気ガスが無機繊維の配向方向に平行に流れる割合が多くなるために、パーティキュレートが無機繊維に付着した触媒と接触する機会が増加し、パーティキュレートが燃焼しやすくなる。
- [0120] また、穴の寸法が異なる抄造シートを作製し、これらを積層していけば、有底孔が凹凸を形成し、その表面積が大きな有底孔を形成することができる。従って、ろ過面積

が大きくなり、パーティキュレートを捕集した際の圧力損失を低くすることが可能となる。
穴の形状については特に正方形や四角形に限定されず、三角形、六角形、八角形、十二角形、円形、楕円形等の任意の形状であってよい。

[0121] 次に、第三の本発明の排気ガス浄化装置について説明する。

第三の本発明の排気ガス浄化装置は、ハニカム構造体と、上記ハニカム構造体の長手方向の外周を覆う筒状の金属シェルとの間に保持シール材を配置してなる排気ガス浄化装置であって、

上記保持シール材は、シリカ60〜85重量%、並びに、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物及びホウ素化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物15〜40重量%を含む無機繊維を主成分とすることを特徴とする。

[0122] 上記排気ガス化装置では、無機繊維として、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物及びホウ素化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物が含まれているため、イオン化傾向が高く、耐熱性に優れ、生理食塩水に対する溶解度が高い。そのため、ハニカム構造体等を生産、使用、破棄する際に、仮に体内に取り込まれたとしても、溶解し、体外へ排出されることとなるため、安全性に優れることとなる。

[0123] また、上記排気ガス浄化装置では、上述した無機繊維が用いられているため、NO_x吸蔵効果が付与されることとなる。

この理由は定かではないが、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物又はホウ素化合物と、NO_xとが反応して硝酸塩を生成するため、NO_xは、硝酸塩として吸蔵されることが考えられる。

[0124] また、上記排気ガス浄化装置において、触媒が担持されている場合、上述した 無機繊維が用いられているため、この触媒に対する硫黄(S)や硫黄酸化物(SO_x)、リン(P)による触媒の被毒を低減することができ、触媒能の低下を防止することができる。この理由は定かではないが、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物又はホウ素化合物と、排気ガス中の、硫黄や硫黄酸化物、リンとが反応して、硫酸塩やリン酸塩が生成し、硫黄や硫黄酸化物、リンと、白金やロジウム等の触媒との反応を防止することが考えられる。

[0125] 以下、第三の本発明の排気ガス浄化装置について、図面を参照しながら説明する。

図9は、第三の本発明の排気ガス浄化装置を構成する保持シール材を模式的に示す平面図であり、図10は、第三の本発明の排気ガス浄化装置の一例を模式的に示す分解斜視図であり、図11の本発明の排気ガス浄化装置の一例を模式的に示す断面図である。

- [0126] 図11に示したように、第三の本発明の排気ガス浄化装置300は、主に、円柱状のハニカム構造体320と、ハニカム構造体320の長手方向の外周を覆う円筒状の金属シェル330と、ハニカム構造体320と金属シェル330との間に配置された保持シール材310とから構成されており、金属シェル330の排気ガスが導入される側の端部には、エンジン等の内燃機関に連結された導入管が接続され、金属シェル330の他端部には、外部に連結された排出管が接続される。なお、図3中、矢印は排気ガスの流れを示している。
- [0127] ハニカム構造体320は、その長手方向に多数の貫通孔321が並設された多孔質セラミックからなり、貫通孔321は、排気ガスの流入側又は流出側の端部のいずれかが封止材322により目封じされており、一の貫通孔321に流入した排気ガスは、必ず貫通孔321同士を隔てる隔壁323を通過した後、他の貫通孔321から流出するようになっている。このような排気ガスの流入側又は流出側の端部のいずれかが封止材322により目封じされた貫通孔321を有するハニカム構造体320は、排気ガス中のパーティキュレート捕集するディーゼルパーティキュレートフィルタ(DPF)として機能する。
- [0128] なお、第三の本発明の排気ガス浄化装置に用いられるハニカム構造体は、触媒コンバータとして機能するものであってもよく、この場合、ハニカム構造体は、排気ガス中のCO、HC及びNO_x等を浄化することができる触媒を担持する必要があるものの、貫通孔は、単に、目封じされていないもののみであってもよい。また、排気ガスの流入側又は流出側の端部のいずれかが封止材322により目封じされた貫通孔321を有するハニカム構造体320に、排気ガス中のCO、HC及びNO_x等を浄化することができる触媒を担持させることにより、ハニカム構造体320は、排気ガス中のパーティキュレートを捕集するフィルタとして機能するとともに、排気ガスに含有されるCO、HC及びNO_x等を浄化するための触媒コンバータとしても機能する。
- [0129] また、図11に示したハニカム構造体320の断面形状は円形状であるが、第三の本発

明の排気ガス浄化装置においては、ハニカム構造体の断面形状は円形状に限定されず、例えば、楕円形状、長円形状、多角形状等の任意の形状にすることができる。この場合、金属シェルの断面形状も、ハニカム構造体の断面形状に合わせて変更することが望ましい。

また、ハニカム構造体320は、一体的に成形されたものであってもよいし、複数の多孔質セラミック部材が接着剤層を介して複数個結束されたものであってもよい。

さらに、ハニカム構造体320の外周には、外周から排気ガスが漏れ出すことを防止するためにシール材層が形成されていてもよい。

[0130] また、図9及び図10に示したように、保持シール材310は、略矩形状の基材部311の一方の短辺側に凸部312が設けられ、他方の短辺側に凹部313が設けられたものであり、凸部312と凹部313とは、保持シール材310をハニカム構造体320の外周に巻き付けた際に、ちょうど嵌合するようになっており、これにより、保持シール材310を正確にズレないようにハニカム構造体320の外周に巻き付けることができる。

なお、保持シール材310の形状はマット状であれば特に限定されず、例えば、凸部及び凹部が複数設けられたものであってもよいし、凸部及び凹部が設けられていないものであってもよい。また、凸部312及び凹部313の形状の組み合わせは、図1に示したような矩形状を用いた組み合わせのほか、三角形を用いた組み合わせ、半円形状を用いた組み合わせ等であってもよい。

[0131] 保持シール材310は、柱状のハニカム構造体320の外周面に巻き付けられた状態で、筒状の金属シェル330内に收容されて排気ガス浄化装置300を構成する。保持シール材310は、金属シェル330内に收容されると、その厚さ方向に圧縮されるので、その圧縮力に抗する反発力(面圧)を生じ、この反発力により、ハニカム構造体320は金属シェル330内に固定される。

[0132] 次に、第三の本発明の排気ガス浄化装置の構成部材について説明する。

上記保持シール材は無機繊維を主成分とする。

上記無機繊維の具体例は、第一の本発明のハニカム構造体のシール材層を構成する無機繊維と同様である。

[0133] 上記無機繊維の繊維引張強度は、望ましい下限が1.2GPaであり、望ましい上限が

200GPaある。上記繊維引張強度が1.2GPa未満では、引っ張りや曲げに対して弱く、破壊され易く、一方、200GPaを超えると、クッション性が不十分になることがあるからである。より望ましい下限は、1.5GPaであり、より望ましい上限は、150GPaである。

[0134] 上記無機繊維の平均繊維長の望ましい下限は0.5mmであり、望ましい上限は100mmである。平均繊維長が0.5mm未満であると、繊維が呼吸器系に吸い込まれやすくなることがある。また、もはや繊維としての特徴を実質上示さなくなり、マット状の成形体にしたときに繊維同士に適当な絡み合いが起こらず、十分な面圧を得ることができないことがある。平均繊維長が100mmを超えると、繊維同士の絡み合いが強くなりすぎるため、マット状成形体としたときに繊維が不均一に集積しやすくなり、面圧値のバラツキが大きくなり過ぎることがある。上記無機繊維の平均繊維長のより望ましい下限は10mmであり、より望ましい上限は40mmである。

[0135] 上記無機繊維の平均繊維径の望ましい下限は0.3 μ mであり、望ましい上限は25 μ mである。平均繊維径が0.3 μ m未満であると、繊維自体の強度が低くなり十分な面圧を得ることができないことがあり、また、繊維が呼吸器系に吸い込まれやすくなることがある。平均繊維径が25 μ mを超えると、マット状の成形体にしたときに通気抵抗が小さくなり、シール性が悪くなることがあり、また、繊維表面積の増加に伴う小さな傷の増加に起因して破壊強度が低下してしまうことがある。上記無機繊維の平均繊維径のより望ましい下限は0.5 μ mであり、より望ましい上限は15 μ mである。

[0136] 上記無機繊維の繊維径のバラツキは、平均繊維径に対して $\pm 3\mu$ m以内であることが望ましい。繊維径のバラツキが $\pm 3\mu$ mを超えると、繊維が不均一に集積しやすくなり、面圧値のバラツキが大きくなり過ぎることがある。上記無機繊維の繊維径のバラツキは、 $\pm 2\mu$ m以内であることがより望ましい。

[0137] 上記無機繊維のショット含有量は50重量%以下であることが望ましい。50重量%を超えると、面圧値のバラツキが大きくなり過ぎることがある。より望ましくは、30重量%以下である。上記無機繊維のショット含有量は0重量%であること、即ち、上記無機繊維はショットを全く含有していないことが特に望ましい。

[0138] なお、上記無機繊維の断面形状は、円形状のほか、例えば、楕円形状、長円形状、

略三角形状、矩形状等であってもよい。

また、上記保持シール材は、必要に応じて、有機バインダを含有していてもよい。

- [0139] 上記有機バインダとしては、例えば、スチレン-ブタジエン系樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン系樹脂等が挙げられる。

これらの有機バインダは、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

上記スチレン-ブタジエン系樹脂は、スチレンモノマー、ブタジエンモノマー等を共重合させることにより得られるものである。一方、上記アクリロニトリル-ブタジエン系樹脂は、アクリロニトリルモノマー、ブタジエンモノマー等を共重合させることにより得られるものである。

- [0140] 上記有機バインダは、常温で5MPa以上の被膜強度を有することが望ましく、被膜強度のより望ましい下限は10MPaである。

常温での被膜強度が5MPa以上の有機バインダを用いることにより、排気ガス浄化装置において、保持シール材の表面と金属シェルの表面間での摩擦係数が向上し、使用開始段階から金属シェルにハニカム構造体をしっかりと固定できるからである。これは、上記有機バインダが、従来の有機バインダに比べて被膜強度が高く、外力により破断されたり、引き伸ばされにくいので、有機バインダを介して接着している部位の強度が向上し、無機繊維と金属シェル間の接着強度、無機繊維同士の接着強度、及び、無機繊維とハニカム構造体間の接着強度が向上するためであると考えられる。

- [0141] 上記被膜強度は、有機バインダからなる厚さ0.4mmのダンベル形状の試験片を用い、インストロン型引張試験機で300mm/minの速度で引張試験を行うことにより測定される上記試験片の引張破断強度である。

なお、試験片は、有機バインダの原料となるラテックスを枠付きガラス板に流し込み、室温で放置して乾燥させ、被膜状にすることにより作製することができる。

- [0142] 上記有機バインダの分解温度は200℃以上であることが望ましい。200℃未満であると、保持シール材310を用いた排気ガス浄化装置の使用初期段階で上記有機バインダが焼失してしまい、金属シェル330にハニカム構造体320をしっかりと固定する本発明の効果が排気ガス浄化装置の使用時に十分に得られないことがある。

なお、保持シール材310を用いた排気ガス浄化装置が200℃以上に加熱された場合には、金属シェル330の酸化等により、金属シェル330側の摩擦係数が向上するので、上記有機バインダが焼失しても金属シェル330にハニカム構造体320をしっかりと固定することができる。

- [0143] 上記有機バインダの含有量の望ましい上限は10重量%である。10重量%を超えると、高温での使用中に発生する有機バインダの分解ガスの総量を十分に低減できないことがある。上記有機バインダの保持シール材全体に対する含有量のより望ましい上限は5重量%であり、さらに望ましい上限は1重量%である。

なお、上記有機バインダは、含有量を1重量%以下にしても、金属シェルとの摩擦係数を向上することができるものである。

- [0144] 上記保持シール材の金属シェルに收容される前の状態における厚さの望ましい下限は、ハニカム構造体の外径と、金属シェルの内径とが形成するギャップに対して1.01倍であり、望ましい上限は4.0倍である。保持シール材の厚さが1.01倍未満であると、ハニカム構造体が金属シェルに対してズレたりガタついたりすることがある。また、この場合には優れたガスシール性も得られなくなるため、ギャップ部分から排気ガスが漏れやすくなり、排気ガスの浄化が不完全なものとなることがある。一方、保持シール材の厚さが4.0倍を超えると、ハニカム構造体を金属シェル内に收容する際、特に圧入方式を採用した場合には、ハニカム構造体の金属シェルへの收容が困難になることがある。上記保持シール材の厚さのより望ましい下限は1.5倍であり、より望ましい上限は3.0倍である。

- [0145] 上記保持シール材の金属シェルに対する静摩擦係数の望ましい下限は0.20である。0.20未満であると、金属シェルにハニカム構造体をしっかりと固定することができない場合がある。

なお、上記静摩擦係数は、図13に示したような測定装置を用いて測定することができる。具体的には、常温のホットプレート400の上に、SUS板401、大きさ30mm×50mmの保持シール材410、重さ5kgの錘402を順に載せ、この状態で10分間保持した後、錘402に取り付けたワイヤー403を、滑車404を経由させて万能試験機405により10mm/minの速度で引っ張り、そのピーク荷重Fを測定する。なお、錘402と

保持シール材410との界面でずれが生じないように、錘402に突起を設ける等して、両者を固定して測定を行う。得られたピーク荷重 $F(N)$ と、SUS板401と保持シール材410との接触面で働く垂直方向の力 $N(N)$ とから、下記関係式(4)により静摩擦係数 μ を算出する。

$$\mu = F/N \cdots (4)$$

- [0146] 上記保持シール材の金属シェル内に收容した状態における嵩密度(GBD; Gap Bulk Density)の望ましい下限は $0.20\text{g}/\text{cm}^3$ であり、望ましい上限は $0.60\text{g}/\text{cm}^3$ である。GBDが $0.20\text{g}/\text{cm}^3$ 未満であると、十分に高い初期面圧を得ることができず、面圧の経時劣化により、金属シェルにハニカム構造体をしっかりと固定した状態が排気ガス浄化装置の使用中に十分に得られなくなることがある。一方、GBDが $0.60\text{g}/\text{cm}^3$ を超えると、保持シール材の組み付け性が低下したり、保持シール材内で無機繊維が折れてしまったり、ハニカム構造体が破損してしまったりすることがある。上記GBDのより望ましい上限は $0.55\text{g}/\text{cm}^3$ である。
- [0147] 上記保持シール材の金属シェル内に收容した状態における初期面圧の望ましい下限は 40kPa である。初期面圧が 40kPa 未満であると、面圧の経時劣化により、金属シェルにハニカム構造体をしっかりと固定した状態が排気ガス浄化装置の使用中に十分に得られなくなることがある。上記初期面圧のより望ましい下限は 70kPa である。
- [0148] 上記金属シェルとしては、例えば、ハニカム構造体の組み付け方式として、圧入方式を採用する場合には、図10に示したような断面O字状の金属製円筒部材330が用いられ、キャニング方式を採用する場合には、図12に示したような断面O字状の金属製円筒部材332を長手方向に沿って複数片に分割したもの(即ちグラムシェル)が用いられ、また、巻き締め方式を採用する場合には、長手方向に沿って延びるスリット(開口部)を1箇所のみ有する断面C字状又はU字状の金属製円筒部材が用いられる。なお、キャニング方式や巻き締め方式を採用する場合には、ハニカム構造体の組み付けに際し、ハニカム構造体に保持シール材を固定したものを金属シェル内に收容し、金属シェルを締め付けた状態で開口端が溶接、接着、ボルト締め等の方法により接合される。

金属シェルを構成する金属としては、ステンレス等の耐熱性や耐衝撃性に優れた金

属が望ましい。

- [0149] 上記ハニカム構造体としては、特に限定されず、例えば、上述した第一の本発明のハニカム構造体が挙げられる。

また、上記ハニカム構造体は、必ずしも、第一の本発明のハニカム構造体のように、シール材層に生理食塩水に可溶な上述した組成の無機繊維が用いられたものである必要はなく、例えば、第一の本発明のハニカム構造体と略同一の構成で、シール材層に従来公知のものが用いられたハニカム構造体であってもよい。

- [0150] このような構成からなる排気ガス浄化装置300は、少なくともディーゼルパティキュレートフィルタ(DPF)として機能し、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出された排気ガス中のパティキュレートを捕集して排気ガスを浄化することができる。

即ち、排気ガスは、導入管を通して金属シェル330内に導入され、一の貫通孔321からハニカム構造体320内に流入し、隔壁323を通過し、この隔壁323で排気ガス中のパティキュレートが捕集された後、他の貫通孔321からハニカム構造体320外に排出され、排出管を通して外部へ排出されることとなる。

- [0151] なお、排気ガス浄化装置300では、ハニカム構造体320の隔壁323に大量のパティキュレートが堆積し、圧力損失が高くなると、ハニカム構造体320の再生処理を行う。上記再生処理では、高温のガスをハニカム構造体320の貫通孔321の内部に流入させ、ハニカム構造体320を加熱し、隔壁323に堆積したパティキュレートを燃焼除去させる。なお、上記高温のガスは、金属シェル330内の排気ガス流入側に加熱手段を設ける方法等により発生させる。

また、上記ハニカム構造体には、触媒が担持されていてもよく、触媒が担持される場合においては、上述したように上記無機繊維が用いられることにより、NO_x吸蔵効果が付与され、上記触媒の被毒を低減することが考えられ、排気ガス浄化能に優れることとなる。

- [0152] 次に、第三の本発明の排気ガス浄化装置の製造方法について説明する。

まず、ハニカム構造体と保持シール材とを別々に作製する。

上記ハニカム構造体は、第一の本発明のハニカム構造体を製造する方法と同様の方法により製造することができる。

- [0153] 上記保持シール材は、例えば、保持シール材10の形状にした上記無機繊維の成形体に上記有機バインダを含浸させる方法等が好適に用いられる。
- [0154] 保持シール材の形状にした無機繊維の成形体を製造する方法としては、公知の方法を用いることができ、例えば、(1-1)ブローイング法やスピニング法、ゾルーゲル法等により無機繊維を作製し、(1-2)上記無機繊維を成形してマット状の無機繊維の成形体を製造し、(1-3)上記成形体を金型で所望の形状に打ち抜く方法等を用いることができる。
- [0155] 上記保持シール材の形状にした上記無機繊維の成形体に上記有機バインダを含浸させる方法としては特に限定されず、例えば、上記有機バインダを乳化剤により水中に分散させたラテックスを製造し、このラテックスに上記成形体を浸漬する方法、上記ラテックスをスプレーにより霧状にして上記成形体に吹き付ける方法、上記成形体に上記ラテックスを直接塗布又は滴下する方法等が挙げられる。なかでも、上記ラテックスに上記成形体を浸漬する方法が好適に用いられる。上記有機バインダを上記成形体内部にまで確実にかつ均一に含浸させることが可能だからである。
- [0156] 上記ラテックスにおける上記有機バインダの含有量の望ましい下限は0.5重量%であり、望ましい上限は2重量%である。上記ラテックスにおける有機バインダの含有量が0.5重量%未満であると、得られる保持シール材が、無機繊維が飛散しやすいものとなることがある。一方、上記ラテックスにおける有機バインダの含有量が2重量%を超えると、得られる保持シール材における有機バインダの含有量が多くなり、排気ガスの規制値をクリアできなくなることがある。
- [0157] 上記ラテックスの粘度の好ましい下限は10mPa・sであり、望ましい上限は40mPa・sである。
- また、上記無機繊維の成形体に上記有機バインダを含浸させた後には、通常、保持シール材の厚さ方向に圧縮しながら加熱乾燥を行い、ラテックスに起因する余分な水分を除去するとともに、保持シール材を厚さ方向に圧縮して肉薄化する。
- [0158] また、保持シール材には、ニードルパンチ処理を施されていることが望ましい。このニードルパンチ処理は、保持シール材にニードル(針)を刺すことで、上下方向の無機繊維を絡ませるものであり、弾力性に富んだ保持シール材にすることができる。また、

ニードルとして水流等を針状にしたものを用いることも可能である。

上記ニードルパンチ処理は、有機バインダの含浸前に行ってもよく、含浸後に行ってもよい。

- [0159] 次に、上記工程を経て作製されたハニカム構造体の長手方向の外周に、上記工程を経て作製された保持シール材を巻きつけ、固定する。

ハニカム構造体に保持シール材を巻きつけ、固定する方法としては特に限定されず、例えば、接着剤又はテープで貼り付ける方法、紐状体で縛る方法等が挙げられる。また、特別な手段で固定せずに、巻きつけただけの状態で、次の工程に移行してもよい。

なお、上記紐状体は、熱で分解する材料からなることが望ましい。

- [0160] 次に、保持シール材を巻きつけたハニカム構造体を金属シェル内に收容して固定することにより、本発明の排気ガス浄化装置が完成する。

保持シール材を巻きつけたハニカム構造体を金属シェル内に收容する方法としては、上述したように圧入方式、キャニング方式、巻き締め方式等の方法が挙げられる。上記圧入方式では、図10に示したような断面〇字状の金属製円筒部材の一端から押し込むことにより、金属製円筒部材内に保持シール材を巻きつけたハニカム構造体を收容して固定する。

- [0161] 上記キャニング方式では、例えば、図12に示した半筒状の下部シェル332b内に保持シール材を巻きつけたハニカム構造体を載置した後、半筒状の上部シェル332aに設けた上部シェル固定部333aの貫通孔334aと、下部シェル332bに設けた下部シェル固定部333bの貫通孔334bとがちょうど重なるようにして、上部シェル332aを設置する。そして、ボルト335を貫通孔334a、334bに挿通し、ナット等で固定することにより、断面〇字状の金属製円筒部材332内に保持シール材を巻きつけたハニカム構造体を收容して固定する。また、ボルト締めの代りに、溶接、接着等の方法を用いてもよい。

- [0162] 上記巻き締め方式では、長手方向に沿って延びるスリット(開口部)を1箇所のみ有する断面C字状又はU字状の金属製円筒部材内に保持シール材を巻きつけたハニカム構造体を收容した後、上記キャニング方式と同様に、金属シェルを締め付けた状

態で開口端を溶接、接着、ボルト締め等の方法により接合し、固定する。

このような工程を経ることにより、第三の本発明の排気ガス浄化装置を製造することができる。

実施例

[0163] (実施例1)

(1) 平均粒径 $10\mu\text{m}$ の α 型炭化珪素粉末60重量%と、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の α 型炭化珪素粉末40重量%とを湿式混合し、得られた混合物100重量部に対して、有機バインダ(メチルセルロース)を5重量部、水を10重量部加えて混練して混練物を得た。次に、上記混練物に可塑剤と潤滑剤とを少量加えてさらに混練した後、押出成形を行い、生成形体を作製した。

次に、上記生成形体を、マイクロ波乾燥機を用いて乾燥させ、上記生成形体と同様の組成のペーストを所定の貫通孔に充填した後、再び乾燥機を用いて乾燥させ、その後、 400°C で脱脂し、常圧のアルゴン雰囲気下 2200°C 、3時間で焼成を行うことにより、図3に示したような形状で、その大きさが $34\text{mm} \times 34\text{mm} \times 300\text{mm}$ で、貫通孔の数が $31\text{個}/\text{cm}^2$ 、隔壁の厚さが 0.3mm の炭化珪素焼結体からなる多孔質セラミック部材を製造した。

[0164] (2) シリカ85重量%と酸化マグネシウム15重量%(表1参照)とからなる、平均繊維径 $3\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $30\mu\text{m}$ の無機繊維31重量%、平均粒径 $0.6\mu\text{m}$ の炭化珪素粒子22重量%、シリカゾル16重量%、カルボキシメチルセルロース1重量%、及び、水30重量%を含む耐熱性のシール材ペースト(接着剤ペースト)を用いて上記多孔質セラミック部材を、上述した方法により多数結束させ、セラミック積層体とした。

なお、無機繊維は、上記材料を配合後、加熱して溶かし、ブローイング法により作製した。

[0165] また、上記無機繊維については、下記の方法により、生理食塩水に対する溶解度を測定した。

(I) まず、 2.5g の無機繊維を蒸留水中に、食品用ブレンダーを用いて懸濁させた後、静置して無機繊維を沈殿させ、さらにデカンテーションにより上澄み液を除去した後、 110°C で乾燥することにより、残りの液体を除去し、無機繊維試料を調製した。

- [0166] (II)塩化ナトリウム6.780g、塩化アンモニウム0.540g、炭酸水素ナトリウム2.270g、リン酸水素二ナトリウム0.170g、クエン酸ナトリウム二水和物0.060g、グリシン0.450g、及び、硫酸(比重1.84)0.050gを蒸留水で1リットル(Ⅰ)に希釈し、生理食塩水溶液を調製した。
- [0167] (III)(Ⅰ)で調製した無機繊維試料0.50gと(II)で調製した生理食塩水溶液25cm³とを遠心チューブに入れ、良く振盪した後、37℃、20サイクル/分の振盪インキュベータで5時間処理した。その後、遠心チューブを取り出し、4500rpmで、5分間遠心分離し、その上澄みを注射器で取り出した。
- [0168] (IV)次に、上記上澄み液をフィルタ(0.45μmセルロースニトレートメンブレンフィルタ)で濾過し、得られた試料について、原子吸光分析により、シリカ、酸化カルシウム及び酸化マグネシウムの生理食塩水溶液に対する溶解度を測定した。結果を表1に示した。
- なお、表1には、無機繊維全体での溶解度を示した。
- [0169] (3)続いて、セラミック積層体を長手方向に平行にダイヤモンドカッターを用いて切断することにより、図2に示したような円柱形状のセラミックブロックを作製した。
- [0170] (4)次に、接着剤(シール材)ペーストとして用いたものと同様の組成のシール材ペーストを用いて、上記セラミックブロックの外周部にシール材ペースト層を形成した。そして、このシール材ペースト層を120℃で乾燥して、図2に示したハニカム構造体20のような、多孔質セラミック部材の間、及び、セラミックブロックの外周に形成されたシール材層の厚さが1.0mm、直径が143.8mmで円柱形状のハニカム構造体を製造した。
- このハニカム構造体を、70重量%のアルミナ成分と30重量%のシリカ成分とからなるアルミナファイバを使用した無機繊維マット状物(平均繊維直径:3μm、平均繊維長さ:30mm、厚さ:8mm、嵩密度:0.15)からなる保持シール材を介して、内径152mm×長さ300mmのステンレスからなる円筒状の金属製シェル内に固定した。
- なお、表1の部材の項において、接着剤、シール材に○印がついているのは、多孔質セラミック部材を接着するシール材(接着剤)、及び、セラミックブロックの外周に形成するシール材として、表1に示した組成の無機繊維を使用したことを示している。

以下の実施例、比較例においても同様であり、保持シール材に○がついたものは、保持シール材を構成する無機繊維として、表1に示す組成の無機繊維を使用したことを示しており、接着剤のみに○印がついたものは、接着剤のみに、シール材のみに○印がついたものは、シール材のみに、それぞれ表1に示す組成の無機繊維を使用したことを示している。

さらに、部材に○印がついておらず、ハニカム構造体の基材の項が無機繊維となっているものは、ハニカム構造体を構成する基材として、表1に示す組成の無機繊維を使用したことを示している。

[0171] (実施例2)

表1に示すように、シリカ80重量%と酸化マグネシウム20重量%とからなる、平均繊維径 $3\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $30\mu\text{m}$ の無機繊維を用いた以外は、実施例1と同様にしてハニカム構造体を製造した。

実施例1と同様にして無機繊維の溶解度を測定した。

[0172] (実施例3)

表1に示すように、シリカ70重量%と酸化マグネシウム30重量%とからなる、平均繊維径 $3\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $30\mu\text{m}$ の無機繊維を用いた以外は、実施例1と同様にしてハニカム構造体を製造した。

実施例1と同様にして無機繊維の溶解度を測定した。

[0173] (実施例4)

表1に示すように、シリカ60重量%と酸化マグネシウム40重量%とからなる、平均繊維径 $3\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $30\mu\text{m}$ の無機繊維を用いた以外は、実施例1と同様にしてハニカム構造体を製造した。

実施例1と同様にして無機繊維の溶解度を測定した。

[0174] (実施例5)

(1)まず、実施例1と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

(2)繊維長0.2mmのアルミナファイバー30重量%、平均粒径 $0.6\mu\text{m}$ の炭化珪素粒子21重量%、シリカゾル15重量%、カルボキシメチルセルロース5.6重量%、及び、水28.4重量%を含む耐熱性のシール材ペーストを用いて、実施例1と同様に上

記多孔質セラミック部材を多数結束させ、セラミック積層体とした。

[0175] (3)続いて、セラミック積層体を長手方向に平行にダイヤモンドカッターを用いて切断することにより、図2に示したような円柱形状のセラミックブロックを作製した。

[0176] (4)次に、表1に示すように、シリカ85重量%と酸化マグネシウム15重量%とからなる、平均繊維径 $3\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $30\mu\text{m}$ の無機繊維31重量%、平均粒径 $0.6\mu\text{m}$ の炭化珪素粒子22重量%、シリカゾル16重量%、カルボキシメチルセルロース1重量%、及び、水30重量%を含む耐熱性のシール材ペーストを用いて、上記セラミックブロックの外周部にシール材ペースト層を形成した。なお、無機繊維は、上記材料を配合後、加熱して溶かし、ブローイング法により作製した。また、実施例1と同様にし、て無機繊維の溶解度を測定した。

そして、このシール材ペースト層を乾燥して、図2に示したハニカム構造体20のような、多孔質セラミック部材の間、及び、セラミックブロックの外周に形成されたシール材層の厚さが1.0mm、直径が143.8mmで円柱形状のハニカム構造体を製造した。このハニカム構造体を、70重量%のアルミナ成分と30重量%のシリカ成分とからなるアルミナファイバを使用した無機繊維マット状物(平均繊維直径: $3\mu\text{m}$ 、平均繊維長さ:30mm、厚さ:8mm、嵩密度:0.15)からなる保持シール材を介して、内径152mm×長さ300mmのステンレスからなる円筒状の金属製シェル内に固定した。

[0177] (実施例6)

実施例5の(4)の工程において、シール材として、表1に示すように、シリカ80重量%と酸化マグネシウム20重量%とからなる、平均繊維径 $3\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $30\mu\text{m}$ の無機繊維を用いた以外は、実施例5と同様にしてハニカム構造体を製造した。実施例1と同様にして無機繊維の溶解度を測定した。

[0178] (実施例7)

実施例5の(4)の工程において、表1に示すように、シール材として、シリカ70重量%と酸化マグネシウム30重量%とからなる、平均繊維径 $3\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $30\mu\text{m}$ の無機繊維を用いた以外は、実施例5と同様にしてハニカム構造体を製造した。実施例1と同様にして無機繊維の溶解度を測定した。

[0179] (実施例8)

実施例5の(4)の工程において、表1に示すように、シール材として、シリカ60重量%と酸化マグネシウム40重量%とからなる、平均繊維径 $3\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $30\mu\text{m}$ の無機繊維を用いた以外は、実施例5と同様にしてハニカム構造体を製造した。

実施例1と同様にして無機繊維の溶解度を測定した。

[0180] (実施例9)

(1)まず、実施例1と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

(2)表1に示すように、シリカ85重量%と酸化マグネシウム15重量%とからなる、平均繊維径 $3\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $30\mu\text{m}$ の無機繊維31重量%、平均粒径 $0.6\mu\text{m}$ の炭化珪素粒子22重量%、シリカゾル16重量%、カルボキシメチルセルロース1重量%、及び、水30重量%を含む耐熱性の接着剤(シール材)ペーストを用いて上記多孔質セラミック部材を、上述した方法により多数結束させ、セラミック積層体とした。

なお、無機繊維は、上記材料を配合後、加熱して溶かし、ブローイング法により作製した。

また、実施例1と同様にして無機繊維の溶解度を測定した。

[0181] (3)続いて、セラミック積層体を長手方向に平行にダイヤモンドカッターを用いて切断することにより、図2に示したような円柱形状のセラミックブロックを作製した。

[0182] (4)次に、無機繊維としてアルミナシリケートからなるセラミックファイバー(ショット含有率:3%、繊維長:0.1~100mm)23.3重量%、無機粒子として平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ の炭化珪素粉末30.2重量%、無機バインダとしてシリカゾル(ゾル中の SiO_2 の含有率:30重量%)7重量%、有機バインダとしてカルボキシメチルセルロース0.5重量%及び水39重量%を混合、混練してシール材ペーストを調製し、上記シール材ペーストを用いて、上記セラミックブロックの外周部にシール材ペースト層を形成した。

そして、このシール材ペースト層を乾燥して、図2に示したハニカム構造体20のような、多孔質セラミック部材の間、及び、セラミックブロックの外周に形成されたシール材層の厚さが1.0mm、直径が143.8mmで円柱形状のハニカム構造体を製造した。このハニカム構造体を、70重量%のアルミナ成分と30重量%のシリカ成分とからなるアルミナファイバを使用した無機繊維マット状物(平均繊維直径: $3\mu\text{m}$ 、平均繊維長さ:30mm、厚さ:8mm、嵩密度:0.15)からなる保持シール材を介して、内径152mm

×長さ300mmのステンレスからなる円筒状の金属製シェル内に固定した。

[0183] (実施例10)

実施例9の(2)において、表1に示すように、接着剤ペーストとして、シリカ80重量%と酸化マグネシウム20重量%とからなる、平均繊維径 $3\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $30\mu\text{m}$ の無機繊維を用いた以外は、実施例9と同様にしてハニカム構造体を製造した。

実施例1と同様にして無機繊維の溶解度を測定した。

[0184] (実施例11)

実施例9の(2)において、表1に示すように、接着剤ペーストとして、シリカ70重量%と酸化マグネシウム30重量%とからなる、平均繊維径 $3\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $30\mu\text{m}$ の無機繊維を用いた以外は、実施例9と同様にしてハニカム構造体を製造した。

実施例1と同様にして無機繊維の溶解度を測定した。

[0185] (実施例12)

実施例9の(2)において、表1に示すように、接着剤ペーストとして、シリカ60重量%と酸化マグネシウム40重量%とからなる、平均繊維径 $3\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $30\mu\text{m}$ の無機繊維を用いた以外は、実施例9と同様にしてハニカム構造体を製造した。

実施例1と同様にして無機繊維の溶解度を測定した。

[0186] (実施例13)

(1) 平均粒径 $10\mu\text{m}$ のタルク40重量部、平均粒径 $9\mu\text{m}$ のカオリン10重量部、平均粒径 $9.5\mu\text{m}$ のアルミナ17重量部、平均粒径 $5\mu\text{m}$ の水酸化アルミニウム16重量部、平均粒径 $10\mu\text{m}$ のシリカ15重量部、平均粒径 $10\mu\text{m}$ のグラファイト30重量部、成形助剤(エチレングリコール)17重量部、水25重量部加えて混練して原料ペーストを調整した。

[0187] (2) 次に、上記原料ペーストを押出成形機に充填し、押出速度 $10\text{cm}/\text{分}$ にて図9に示したハニカム構造体320と略同形状の柱状のセラミック成形体を作製し、上記セラミック成形体を、マイクロ乾燥機を用いて乾燥させてセラミック構造体とした。

[0188] (3) 次に、平均粒径 $10\mu\text{m}$ のタルク40重量部、平均粒径 $9\mu\text{m}$ のカオリン10重量部、平均粒径 $9.5\mu\text{m}$ のアルミナ17重量部、平均粒径 $5\mu\text{m}$ の水酸化アルミニウム16重量部、平均粒径 $10\mu\text{m}$ のシリカ15重量部、ポリオキシエチレンモノブチルエーテ

ルからなる潤滑剤(日本油脂社製、商品名:ユニループ)4重量部、ジエチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテルからなる溶剤(協和発酵社製、商品名:OX-20)11重量部、リン酸エステル系化合物からなる分散剤(第一工業製薬社製、商品名:プライサーフ)2重量部、及び、メタクリル酸n-ブチルをOX-20で溶解したバインダ(東栄化成社製、商品名:バインダD)5重量部を配合して均一に混合することにより充填材ペーストを調製した。そして、この充填材ペーストをセラミック構造体の所定の貫通孔に充填した後、再びマイクロ乾燥機を用いて乾燥させ、その後、400℃で脱脂し、常圧のアルゴン雰囲気下1400℃、3時間で焼成を行うことにより、図9に示したような、貫通孔の数が31個/cm²、隔壁の厚さが0.3mm、直径143.8mm×幅300mmの円柱形状のコージェライトからなるハニカム構造体を製造した。

- [0189] (4) 表1に示すように、シリカ85重量%と酸化マグネシウム15重量%とからなるマット状の無機繊維集合体(厚さ:8.5mm、繊維径:3μm、繊維長:30mm)を、スチレン-ブタジエン系樹脂を1重量%含有するラテックス(日本ゼオン社製)中に浸漬させた後、無機繊維集合体を取り出し、13MPaで圧縮しながら120℃で1時間乾燥させることにより、スチレン-ブタジエン系バインダを1重量%含有した厚さ8mmの保持シール材を製造した。

また、実施例1と同様にして無機繊維の溶解度を測定した。

- [0190] (5) 上記(3)において製造したハニカム構造体を、上記(4)において製造した保持シール材を介して、内径151.8mm×長さ300mmのステンレスからなる円筒状の金属製シェル内に固定した。

- [0191] (実施例14)

実施例13の(4)の工程において、表1に示すように、シリカ80重量%と酸化マグネシウム20重量%とからなるマット状の無機繊維集合体(厚さ:8.5mm、繊維径:3μm、繊維長:30mm)を用いて保持シール材を製造した以外は、実施例13と同様にしてハニカム構造体を製造した。

実施例1と同様にして無機繊維の溶解度を測定した。

- [0192] (実施例15)

実施例13の(4)の工程において、表1に示すように、シリカ70重量%と酸化マグネシ

ウム30重量%とからなるマット状の無機繊維集合体(厚さ:8.5mm、繊維径:3 μ m、繊維長:30mm)を用いて保持シール材を製造した以外は、実施例13と同様にしてハニカム構造体を製造した。

実施例1と同様にして無機繊維の溶解度を測定した。

[0193] (実施例16)

実施例13の(4)の工程において、表1に示すように、シリカ60重量%と酸化マグネシウム40重量%とからなるマット状の無機繊維集合体(厚さ:8.5mm、繊維径:3 μ m、繊維長:30mm)を用いて保持シール材を製造した以外は、実施例13と同様にしてハニカム構造体を製造した。

実施例1と同様にして無機繊維の溶解度を測定した。

[0194] (実施例17)

(1)表1に示すように、シリカ85重量%と酸化マグネシウム15重量%とからなる平均繊維径5 μ m、平均繊維長300 μ mの無機繊維を、水1リットルに対して10gの割合で分散させ、そのほかに無機バインダとして、シリカゾルを無機繊維に対して5wt%、有機バインダとしてアクリルラテックスを3wt%の割合で添加した。さらに、凝結剤として硫酸アルミニウム、凝集剤としてポリアクリルアミドを、ともに少量添加し、充分攪拌することにより抄造用スラリーを調製した。

また、実施例1と同様にして無機繊維の溶解度を測定した。

[0195] (2) 上記(1)で得られたスラリーを、4.5mm×4.5mmの穴が互いに2mmの間隔でほぼ全面に形成された直径143.8mmの穴開きメッシュにより抄き、得られたものを150℃で乾燥することにより、4.5mm×4.5mmの穴が互いに2mmの間隔で全面に形成された1mmの厚さの抄造シートAを得た。

また、両端部用のシートを得るため、4.5mm×4.5mmの穴が市松模様形成されているメッシュを用い、同様に抄造、乾燥を行うことにより、4.5mm×4.5mmの穴が市松模様で形成された抄造シートBを得た。

[0196] (3)片側に抑え用の金具が取り付けられたケーシング(円筒状の金属容器)を、金具が取り付けられた側が下になるように立てた。そして、抄造シートBを3枚積層した後、抄造シートAを300枚積層し、最後に抄造シート3枚を積層し、さらにプレスを行い、

その後、もう片方にも、抑え用の金具を設置、固定することにより、その長さが300mmの積層体からなるハニカム構造体を得た。なお、この工程では、貫通孔が重なり合うように、各シートを積層した。

[0197] (実施例18)

実施例17の(1)の工程において、表1に示すように、シリカ80重量%と酸化マグネシウム20重量%とからなる、平均繊維径 $5\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $300\mu\text{m}$ の無機繊維を用いて抄造用スラリーを調製した以外は、実施例17と同様にしてハニカム構造体を製造した。

また、実施例1と同様にして無機繊維の溶解度を測定した。

[0198] (実施例19)

実施例17の(1)の工程において、表1に示すように、シリカ70重量%と酸化マグネシウム30重量%とからなる、平均繊維径 $5\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $300\mu\text{m}$ の無機繊維を用いて抄造用スラリーを調製した以外は、実施例17と同様にしてハニカム構造体を製造した。

また、実施例1と同様にして無機繊維の溶解度を測定した。

[0199] (実施例20)

実施例17の(1)の工程において、表1に示すように、シリカ60重量%と酸化マグネシウム40重量%とからなる、平均繊維径 $5\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $300\mu\text{m}$ の無機繊維を用いて抄造用スラリーを調製した以外は、実施例17と同様にしてハニカム構造体を製造した。

また、実施例1と同様にして無機繊維の溶解度を測定した。

[0200] (実施例21～37)

接着剤ペースト及びシール材ペーストを構成する無機繊維として、表1及び表2の組成からなる、平均繊維径 $3\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $30\mu\text{m}$ の無機繊維を用いた以外は、実施例1と同様にしてハニカム構造体を製造した。

また、実施例1と同様にして無機繊維の溶解度を測定した。

[0201] (比較例1)

接着剤ペースト及びシール材ペーストを構成する無機繊維として、表2に示すように

、シリカ50重量%と酸化マグネシウム50重量%とからなる、平均繊維径 $3\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $30\mu\text{m}$ の無機繊維を用いた以外は、実施例1と同様にしてハニカム構造体を製造した。

実施例1と同様にして無機繊維の溶解度を測定した。

[0202] (比較例2)

接着剤ペースト及びシール材ペーストを構成する無機繊維として、表2に示すように、シリカ50重量%と、アルミナ50重量%とからなる、平均繊維径 $3\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $30\mu\text{m}$ のアルミナシリケート繊維(イビデン社製、イビウール)を用いた以外は、実施例1と同様にしてハニカム構造体を製造した。

実施例1と同様にしてアルミナシリケート繊維の溶解度を測定した。

[0203] (比較例3)

表2に示すように、接着剤ペースト及びシール材ペーストを構成する無機繊維として、シリカ50重量%と、酸化カルシウム25重量%と、酸化マグネシウム25重量%とからなる、平均繊維径 $3\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $30\mu\text{m}$ の無機繊維を用いた以外は、実施例1と同様にしてハニカム構造体を製造した。

実施例1と同様にして無機繊維の溶解度を測定した。

[0204] (比較例4)

実施例5の(4)の工程において、表2に示すように、シール材ペーストを構成する無機繊維として、シリカ50重量%と、アルミナ50重量%とからなる、平均繊維径 $3\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $30\mu\text{m}$ のアルミナシリケート繊維(イビデン社製、イビウール)を用いた以外は、実施例5と同様にしてハニカム構造体を製造した。

実施例1と同様にしてアルミナシリケート繊維の溶解度を測定した。

[0205] (比較例5)

実施例9の(2)の工程において、接着剤ペーストを構成する無機繊維として、表2に示すように、シリカ50重量%と、酸化カルシウム25重量%と、酸化マグネシウム25重量%とからなる、平均繊維径 $3\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $30\mu\text{m}$ の無機繊維を用いた以外は、実施例9と同様にしてハニカム構造体を製造した。

実施例1と同様にして無機繊維の溶解度を測定した。

[0206] (比較例6)

実施例9の(2)の工程において、表2に示すように、接着剤ペーストを構成する無機繊維として、シリカ50重量%と、アルミナ50重量%とからなる、平均繊維径 $3\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $30\mu\text{m}$ のアルミナシリケート繊維(イビデン社製、イビウール)を用いた以外は、実施例9と同様にしてハニカム構造体を製造した。

実施例1と同様にしてアルミナシリケート繊維の溶解度を測定した。

[0207] (比較例7)

実施例13の(4)の工程において、表2に示すように、シリカ50重量%と、酸化カルシウム25重量%と、酸化マグネシウム25重量%とからなるマット状の無機繊維集合体(厚さ:8.5mm、繊維径: $3\mu\text{m}$ 、繊維長:30mm)を用いて保持シール材を製造した以外は、実施例13と同様にしてハニカム構造体を製造した。

実施例1と同様にして無機繊維の溶解度を測定した。

[0208] (比較例8)

実施例13の(4)の工程において、表2に示すように、シリカ50重量%と、アルミナ50重量%とからなるマット状の無機繊維集合体(厚さ:8.5mm、繊維径: $3\mu\text{m}$ 、繊維長:30mm)を用いて保持シール材を製造した以外は、実施例13と同様にしてハニカム構造体を製造した。

実施例1と同様にして無機繊維の溶解度を測定した。

[0209] (比較例9)

実施例17の(1)の工程において、表2に示すように、シリカ50重量%と、酸化カルシウム25重量%と、酸化マグネシウム25重量%とからなる、平均繊維径 $5\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $300\mu\text{m}$ の無機繊維を用いて抄造用スラリーを調製した以外は、実施例17と同様にしてハニカム構造体を製造した。

実施例1と同様にして無機繊維の溶解度を測定した。

[0210] (比較例10)

実施例17の(1)の工程において、表2に示すように、シリカ50重量%と、アルミナ50重量%とからなる、平均繊維径 $5\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $200\mu\text{m}$ の無機繊維を用いて抄造用スラリーを調製した以外は、実施例17と同様にしてハニカム構造体を製造した。

実施例1と同様にしてアルミナシリケート繊維の溶解度を測定した。

[0211] (NO_xの浄化性の評価)

実施例1〜37及び比較例1〜10に係るハニカム構造体をエンジンの排気通路に配置して、排気ガス浄化装置とした後、N₂ガスを上記ハニカム構造体内に流しながら該ハニカム構造体を400℃で保持した。

次に、パティキュレート含有していないこと以外は、ディーゼルエンジンの排気ガスと略同じ組成の模擬ガスを130L/分で上記ハニカム構造体内に流し、1分間経過した際に、上記ハニカム構造体の流入側と排出側とからガスをサンプリングし、これらのガスに含まれるNO_xを測定することにより、NO_xの浄化性を評価した。結果を表1に示した。

なお、NO_xの浄化性は、ハニカム構造体の流入側のガスに含まれるNO_x濃度に対する排出側のガスに含まれるNO_x濃度の割合により評価した。

また、上記模擬ガスとしては、HC(ヒドロカーボン:炭素と水素のみからなる有機化合物)を1800ppm、COを300ppm、NO_xを250ppm、SO_xを9ppm、H₂Oを10%、O₂を10%含有するものを用いた。

結果を表1、2に示す。

[0212] (SO_xの吸収性の評価)

実施例1〜37及び比較例1〜10に係るハニカム構造体をエンジンの排気通路に配置して、排気ガス浄化装置とした後、N₂ガスを上記ハニカム構造体に流しながら該ハニカム構造体を200℃で保持した。

次に、NO_xの浄化性の評価を行った際に使用した模擬ガスと同じ組成の模擬ガスを130L/分で上記ハニカム構造体に流し、10分間経過した際に、上記ハニカム構造体の流入側と排出側とからガスをサンプリングし、これらのガスに含まれるSO_xを測定することにより、SO_xの吸収性を評価した。結果を表1、2に示す。

なお、SO_xの吸収性は、ハニカム構造体の流入側のガスに含まれるSO_x濃度に対する排出側のガスに含まれるSO_x濃度の割合により評価した。

[0213] (サイクル運転に対する耐久性)

まず、実施例1〜37及び比較例1〜10に係るハニカム構造体をエンジンの排気通路

に配置し、さらにハニカム構造体よりガス流入側に、市販のコージェライトからなるハニカム構造体の触媒担持体(直径:144mm、長さ:100mm、セル(貫通孔)密度:400セル/inch²、白金担持量:5g/L)を設置して排気ガス浄化装置とし、エンジンを回転数3000min⁻¹、トルク50Nmでパティキュレート捕集した。パティキュレートの捕集量は、8g/Lであった。

[0214] その後、エンジンを回転数1250min⁻¹、トルク60Nmとし、フィルタの温度が一定となった状態で、1分間保持した後、ポストインジェクションを行い、前方にある酸化触媒を利用して排気温度を上昇させ、パティキュレートを燃焼させた。

上記ポストインジェクションの条件は、開始後1分間にハニカム構造体の中心温度が600℃でほぼ一定になるように設定した。そして、上記工程を10回繰り返した。

その後、ハニカム構造体と金属製シェルとの間に位置ずれが生じたか否かを目視により観察した。なお、実施例17～20及び比較例9、10に係るハニカム構造体については、ハニカム構造体とケーシングとの間に位置ずれが生じたか否かを目視により観察した。

結果を表1、2に示す。

[0215] [表1]

	ハニカム 構造体 の基材	無機繊維										溶解度 (ppm)	サイクル 運転 耐久性	Nox 浄化性 (%)	Sox 吸収性 (%)	
		部材			組成											
		接着 剤	シール 材	保持 シール 材	SiO ₂ (wt%)	アルカリ金属		アルカリ土類金属		3族典型金属						
						K ₂ O (wt%)	Na ₂ O (wt%)	MgO (wt%)	CaO (wt%)	Al ₂ O ₃ (wt%)	B ₂ O ₃ (wt%)					
実施例1	SiC	○	○	△	85			15				300	フィルタずれ無	30	27	
実施例2	SiC	○	○	△	80			20				400	フィルタずれ無	32	28	
実施例3	SiC	○	○	△	70			30				420	フィルタずれ無	35	30	
実施例4	SiC	○	○	△	60			40				430	フィルタずれ無	39	33	
実施例5	SiC	△	○	△	85			15				300	フィルタずれ無	28	24	
実施例6	SiC	△	○	△	80			20				400	フィルタずれ無	30	25	
実施例7	SiC	△	○	△	70			30				420	フィルタずれ無	34	26	
実施例8	SiC	△	○	△	60			40				430	フィルタずれ無	35	28	
実施例9	SiC	○	△	△	85			15				300	フィルタずれ無	29	23	
実施例10	SiC	○	△	△	80			20				400	フィルタずれ無	31	24	
実施例11	SiC	○	△	△	70			30				420	フィルタずれ無	33	26	
実施例12	SiC	○	△	△	60			40				300	フィルタずれ無	33	29	
実施例13	コーデライト	△	△	○	85			15				400	フィルタずれ無	35	31	
実施例14	コーデライト	△	△	○	80			20				420	フィルタずれ無	38	33	
実施例15	コーデライト	△	△	○	70			30				430	フィルタずれ無	40	36	
実施例16	コーデライト	△	△	○	60			40				300	フィルタずれ無	51	43	
実施例17	無機繊維	△	△	△	85			15				400	フィルタずれ無	54	45	
実施例18	無機繊維	△	△	△	80			20				420	フィルタずれ無	56	47	
実施例19	無機繊維	△	△	△	70			30				430	フィルタずれ無	59	48	
実施例20	無機繊維	△	△	△	60			40				300	フィルタずれ無	31	27	
実施例21	SiC	○	○	△	85					15		400	フィルタずれ無	32	29	
実施例22	SiC	○	○	△	80					20		420	フィルタずれ無	36	31	
実施例23	SiC	○	○	△	70					30		430	フィルタずれ無	40	33	
実施例24	SiC	○	○	△	60					40		410	フィルタずれ無	35	30	
実施例25	SiC	○	○	△	70			5		25						

[0216] [表2]

	ハニカム 構造体の 基材	無機繊維										サイクル 運転 耐久性	Nox 浄化性 (%)	Sox 吸収性 (%)	
		部材			組成										
		接着 剤	シール 材	保持 シール 材	SiO ₂ (wt%)	アルカリ金属		アルカリ土類金属		3族典型金属					
						K ₂ O (wt%)	Na ₂ O (wt%)	MgO (wt%)	CaO (wt%)	Al ₂ O ₃ (wt%)	B ₂ O ₃ (wt%)				
実施例26	SiC	○	○	△	60			15	25			410	フィルタずれ無	36	32
実施例27	SiC	○	○	△	85	15						300	フィルタずれ無	35	32
実施例28	SiC	○	○	△	80	20						400	フィルタずれ無	38	36
実施例29	SiC	○	○	△	85		15					300	フィルタずれ無	37	28
実施例30	SiC	○	○	△	80		20					400	フィルタずれ無	40	30
実施例31	SiC	○	○	△	85						15	200	フィルタずれ無	22	19
実施例32	SiC	○	○	△	80						20	250	フィルタずれ無	25	21
実施例33	SiC	○	○	△	70				15		15	350	フィルタずれ無	31	28
実施例34	SiC	○	○	△	60				20		20	430	フィルタずれ無	33	30
実施例35	SiC	○	○	△	70	5			25			420	フィルタずれ無	38	32
実施例36	SiC	○	○	△	60	15			25			430	フィルタずれ無	42	35
実施例37	SiC	○	○	△	60	10			25		5	430	フィルタずれ無	40	32
比較例1	SiC	○	○	△	50			50				440	フィルタずれ有	41	35
比較例2	SiC	○	○	△	50					50		0	フィルタずれ無	2	10
比較例3	SiC	○	○	△	50			25	25			600	フィルタずれ有	40	35
比較例4	SiC	○	○	△	50					50		0	フィルタずれ無	1	8
比較例5	SiC	○	○	△	50			25	25			600	フィルタずれ有	39	31
比較例6	SiC	○	○	△	50					50		0	フィルタずれ無	2	7
比較例7	コーデライト	△	△	○	50			25	25			600	フィルタずれ有	42	38
比較例8	コーデライト	△	△	○	50					50		0	フィルタずれ無	1	7
比較例9	無機繊維	△	△	△	50			25	25			600	フィルタずれ有	61	51
比較例10	無機繊維	△	△	△	50					50		0	フィルタずれ無	7	12

[0217] 表1、2に結果を示したように、実施例1〜37に係るハニカム構造体では、比較例2、4、6、8、10に係るハニカム構造体に比べて、NO_xの浄化性及びSO_xの吸収性に優れることが明らかとなった。

また、実施例1〜37に係るハニカム構造体に用いた無機繊維は、比較例2、4、6、8、10に係るハニカム構造体に用いたアルミナシリケート繊維に比べて、生理食塩水に対する溶解性に優れるため、人体に対して悪影響を及ぼさないものと考えられる。

[0218] また、表1に示したように、比較例1、3、5、7、9に係るハニカム構造体は、NO_xの浄化性及びSO_xの吸収性に優れるとともに、無機繊維の生理食塩水に関する溶解性に優れるが、その一方で、サイクル運転を行った結果、ハニカム構造体と金属製シェルとの間に位置ずれが生じていた。

これは、無機繊維中のシリカの含有量が少な過ぎるとともに、酸化カルシウム及び酸化マグネシウムの含有量が多過ぎるため、無機繊維が構造的にもろくなってしまい、サイクル運転によって熱応力が加わった際に無機繊維が破壊されてしまったためであると考えられる。

このようにハニカム構造体と金属製シェルとの間に位置ずれが生じた場合には、優れたガスシール性が得られなくなるため、排気ガスの漏れ等が生じて排気ガスの浄化が不完全になるおそれがある。

図面の簡単な説明

[0219] [図1](a)は、第一の形態のハニカム構造体の一例を模式的に示す斜視図であり、(b)は、(a)のA-A線断面図である。

[図2]第二の形態のハニカム構造体の一例を模式的に示す斜視図である。

[図3](a)は、図2に示した第二の形態のハニカム構造体に用いる多孔質セラミック部材を模式的に示した斜視図であり、(b)は、(a)のB-B線断面図である。

[図4](a)は、一方の面側で端部が封止された貫通孔と、他方の面側で端部が封止された貫通孔とで開口径が異なる本発明のハニカム構造体のガス流入側の端面の一例を模式的に示した部分拡大図であり、(b)は、一方の面側で端部が封止された貫通孔と、他方の面側で端部が封止された貫通孔とで開口径が異なる本発明のハニカム構造体のガス流入側の端面の別の一例を模式的に示した部分拡大断面図であり

、(c)は、一方の面側で端部が封止された貫通孔と、他方の面側で端部が封止された貫通孔とで開口径が異なる本発明のハニカム構造体のガス流入側の端面のさらに別の一例を模式的に示した部分拡大断面図である。

[図5](a)は、第二の本発明のハニカム構造体の具体例を模式的に示した斜視図であり、(b)は、そのA-A線断面図である。

[図6](a)は、第二の本発明のハニカム構造体を構成する抄造シートを模式的に示す斜視図であり、(b)は、(a)に示す抄造シートを積層してハニカム構造体を作製する様子を示す斜視図である。

[図7]第二の本発明のハニカム構造体を用いた排気ガス浄化装置の一例を模式的に示した断面図である。

[図8](a)は、第二の本発明のハニカム構造体の別の一例を模式的に示す斜視図であり、(b)は、本発明のハニカム構造体のさらに別の一例を模式的に示す斜視図である。

[図9]第三の本発明の排気ガス浄化装置を構成する保持シール材を模式的に示す平面図である。

[図10]第三の本発明の排気ガス浄化装置の一例を模式的に示す分解斜視図である。

[図11]第三の本発明の排気ガス浄化装置の一例を模式的に示すの断面図である。

[図12]第三の本発明の排気ガス浄化装置を構成する金属シェルの別の一例を模式的に示した分解斜視図である。

[図13]静摩擦係数の測定装置を模式的に示した図である。

符号の説明

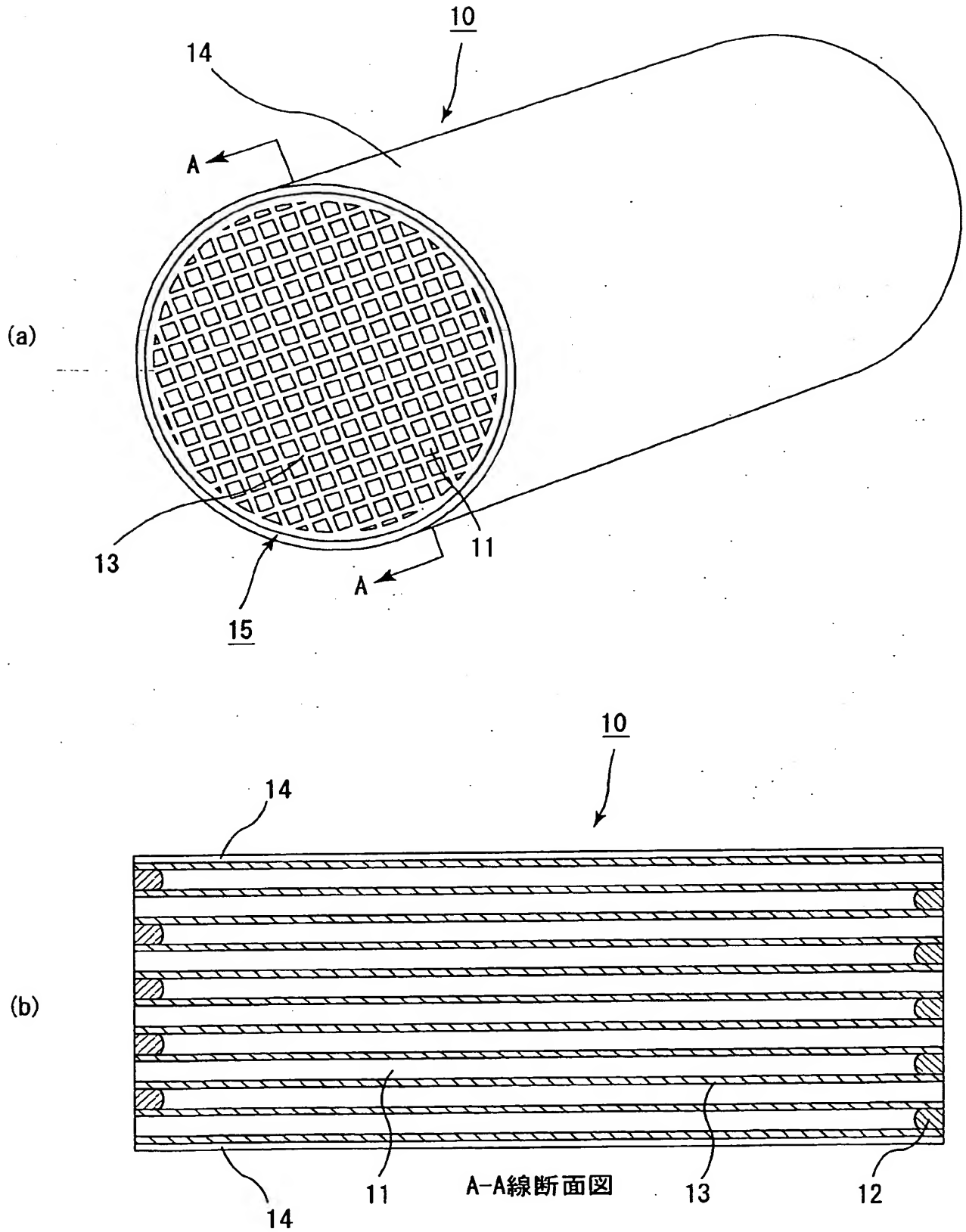
- [0220] 10、20 ハニカム構造体
11、31 貫通孔
12、32 封止材
13 壁部
14、23、24 シール材層
15 柱状体

- 25 セラミックブロック
- 30 多孔質セラミック部材
- 33 隔壁
- 110 ハニカム構造体
- 111 有底孔
- 113 壁部
- 123 ケーシング
- 210 排気ガス浄化装置
- 300 排気ガス浄化装置
- 310 保持シール材
- 320 ハニカム構造体
- 330 金属シェル

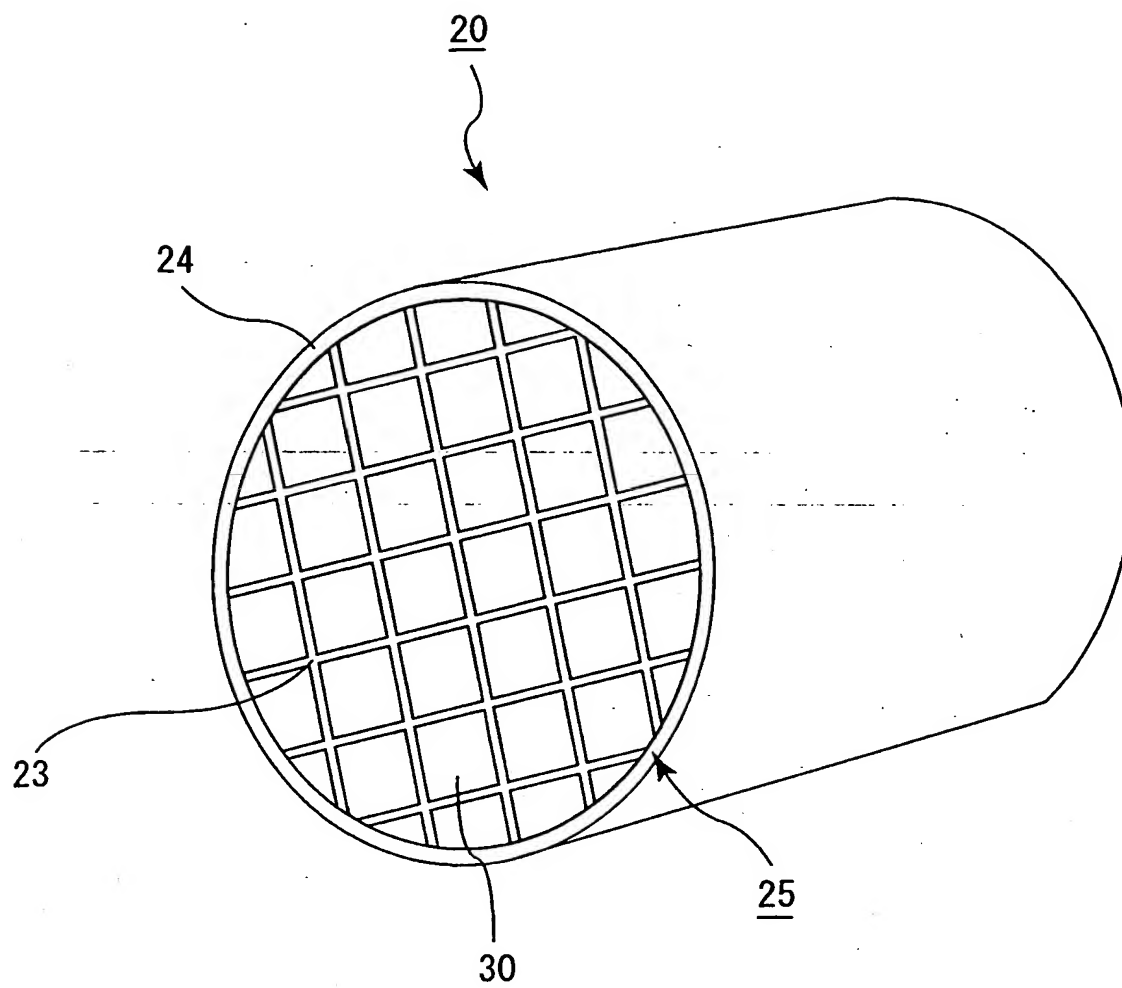
請求の範囲

- [1] 多数の貫通孔が壁部を隔てて、長手方向に並設された多孔質セラミックからなる柱状のハニカム構造体であって、
前記ハニカム構造体には、シール材層が形成されており、
前記シール材層は、シリカ60〜85重量%、並びに、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物及びホウ素化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物15〜40重量%を含む無機繊維を含んでなることを特徴とするハニカム構造体。
- [2] 前記ハニカム構造体は、多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された柱状形状の多孔質セラミック部材がシール材層を介して複数個結束されたものである請求項1に記載のハニカム構造体。
- [3] 主に無機繊維からなり、複数の貫通孔が壁部を隔てて長手方向に並設された柱状のハニカム構造体であって、
前記無機繊維は、シリカ60〜85重量%、並びに、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物及びホウ素化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物15〜40重量%を含むことを特徴とするハニカム構造体。
- [4] ハニカム構造体と、前記ハニカム構造体の長手方向の外周を覆う筒状の金属シェルとの間に保持シール材を配置してなる排気ガス浄化装置であって、
前記保持シール材は、シリカ60〜85重量%、並びに、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物及びホウ素化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物15〜40重量%を含む無機繊維を主成分とすることを特徴とする排気ガス浄化装置。

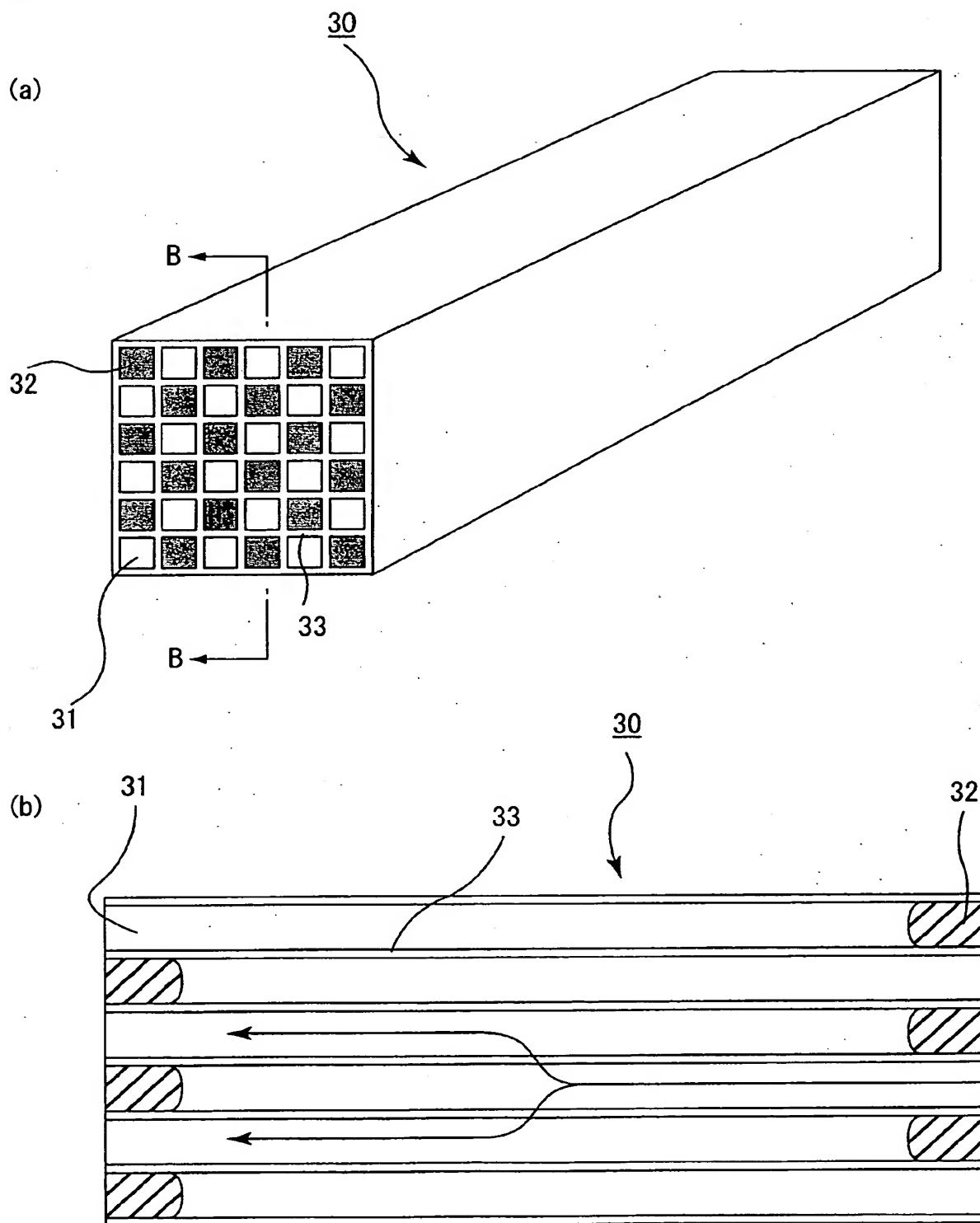
[図1]



[図2]



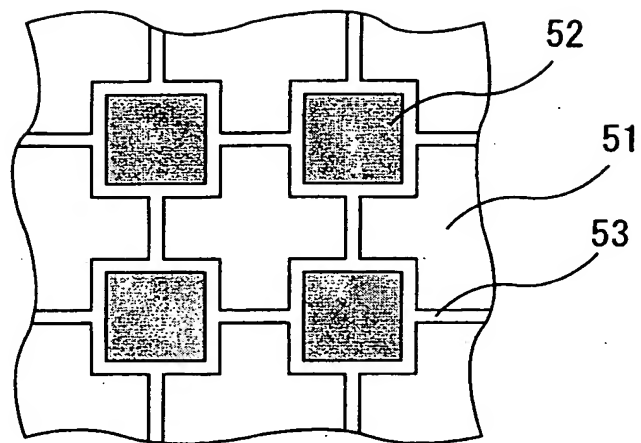
[図3]



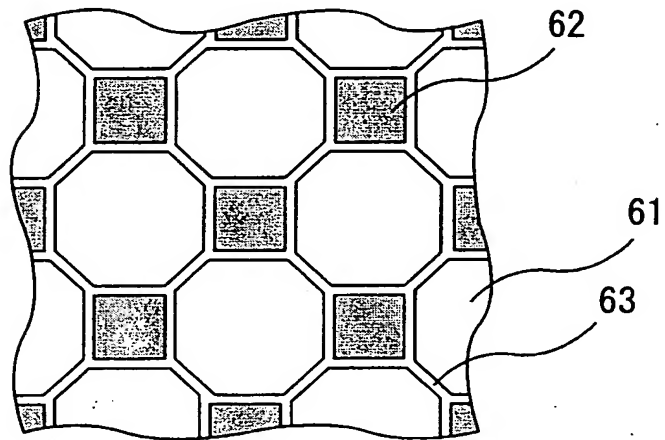
B-B線断面図

[図4]

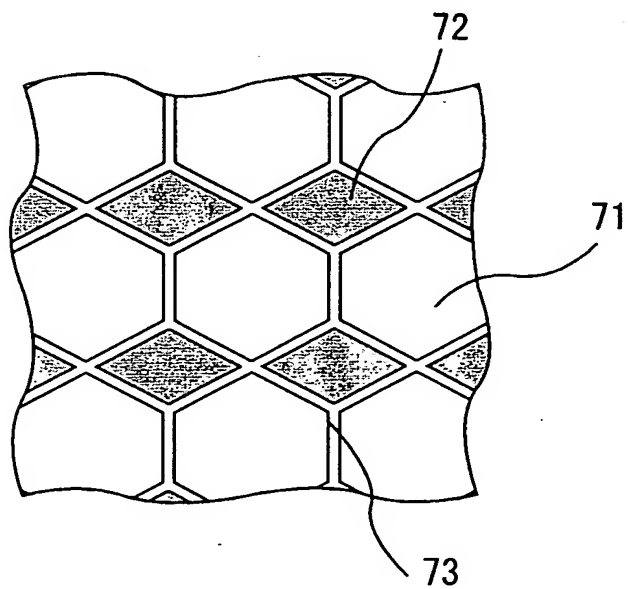
(a)



(b)

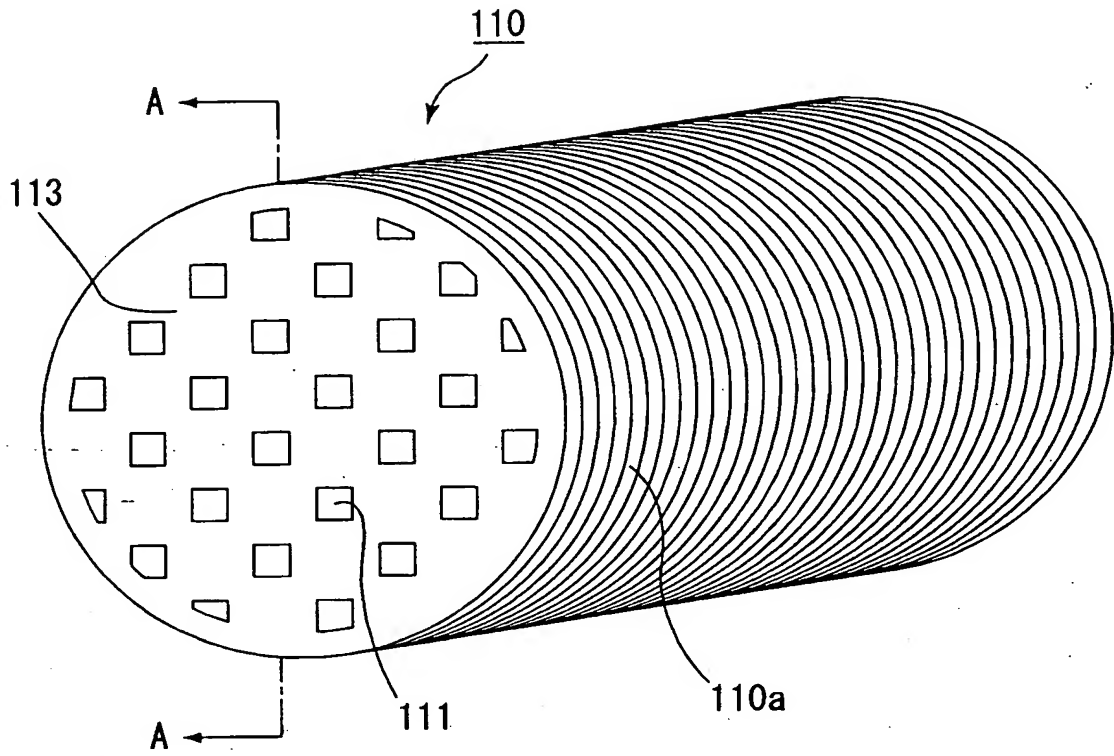


(c)

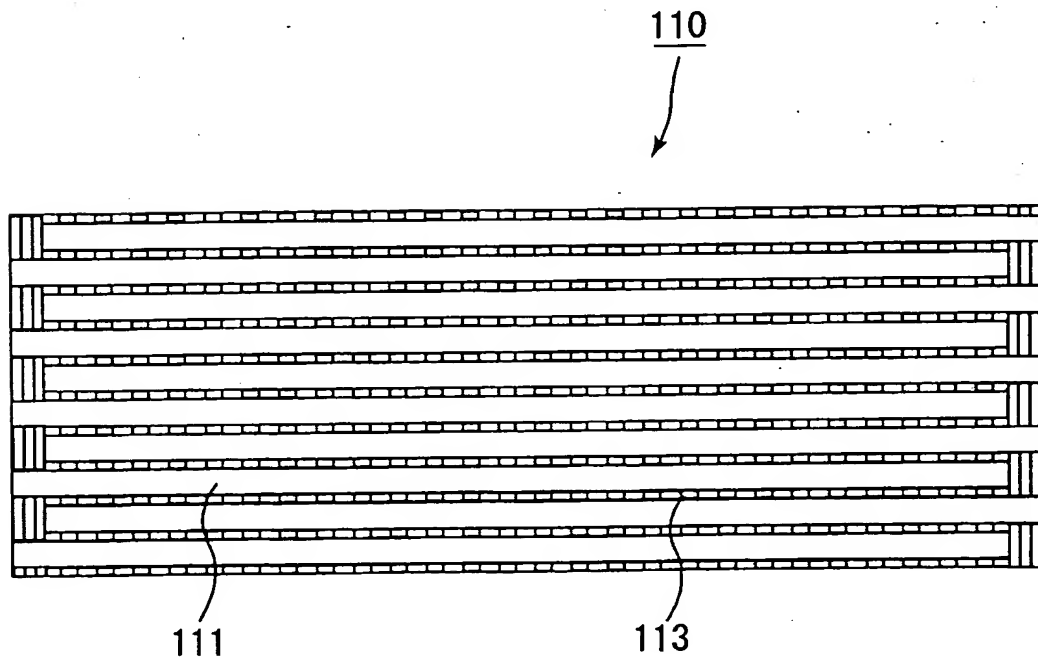


[図5]

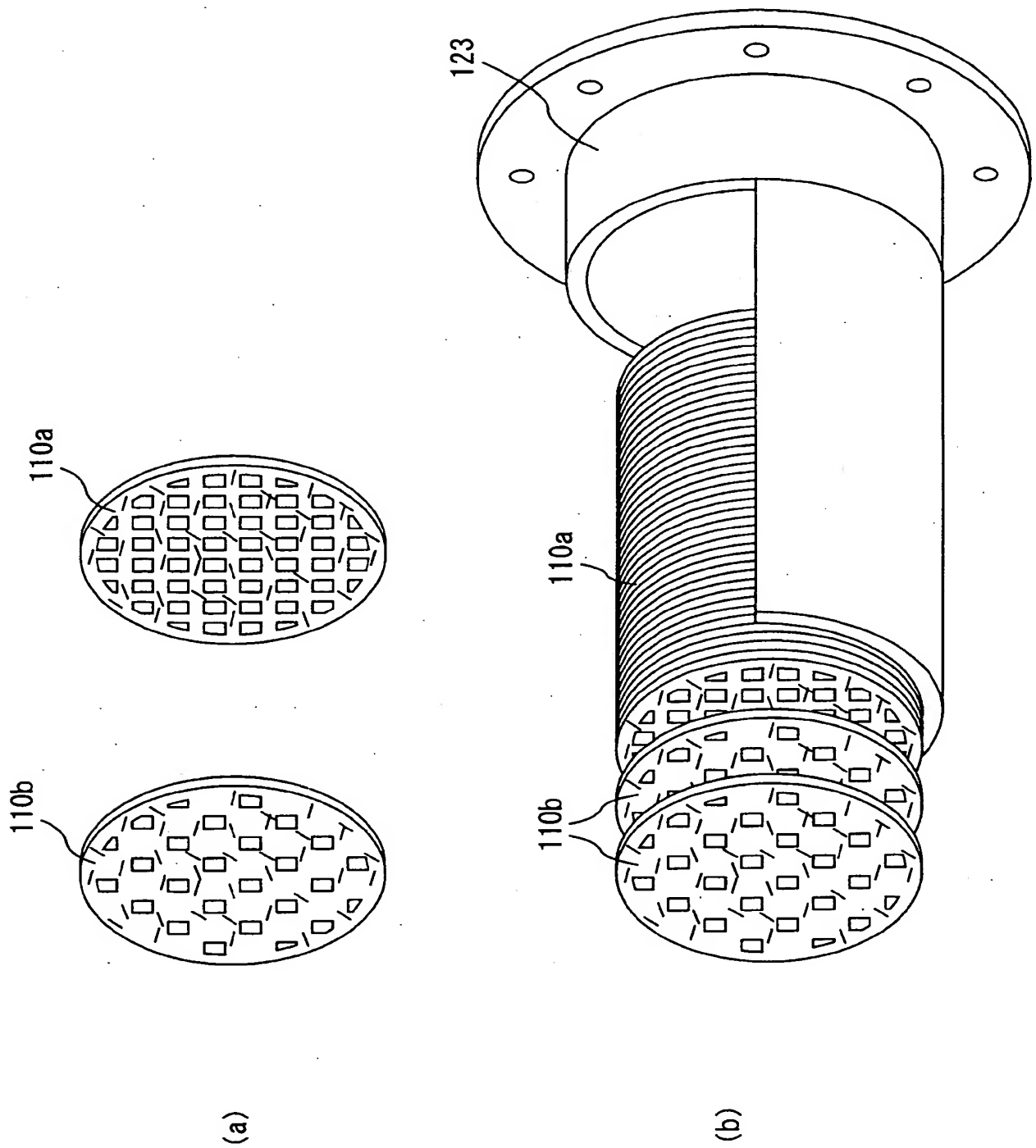
(a)



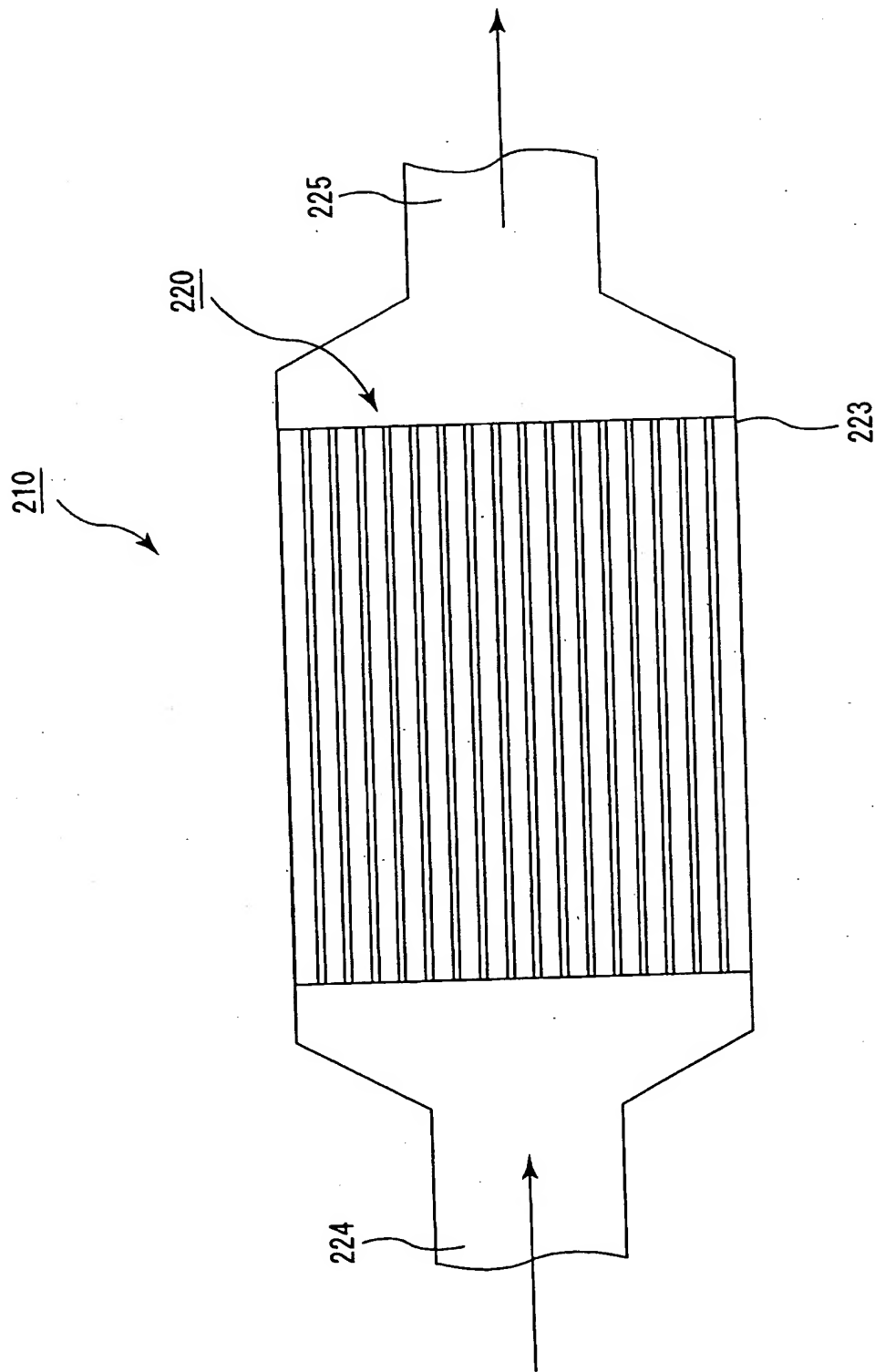
(b)



[図6]

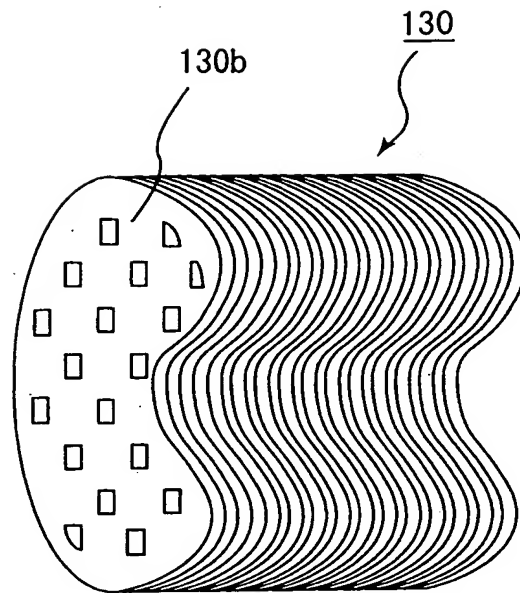


[図7]

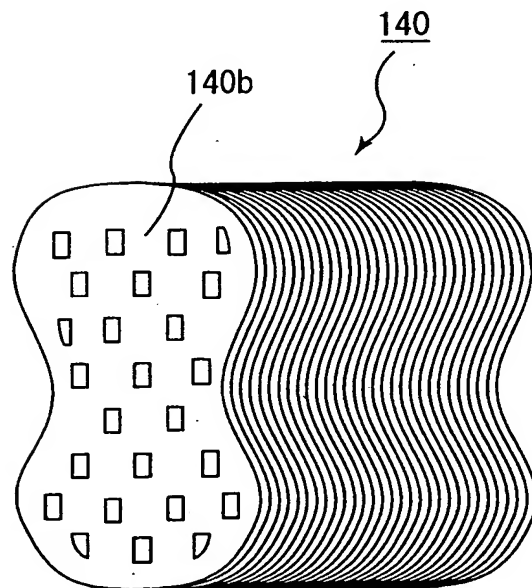


[図8]

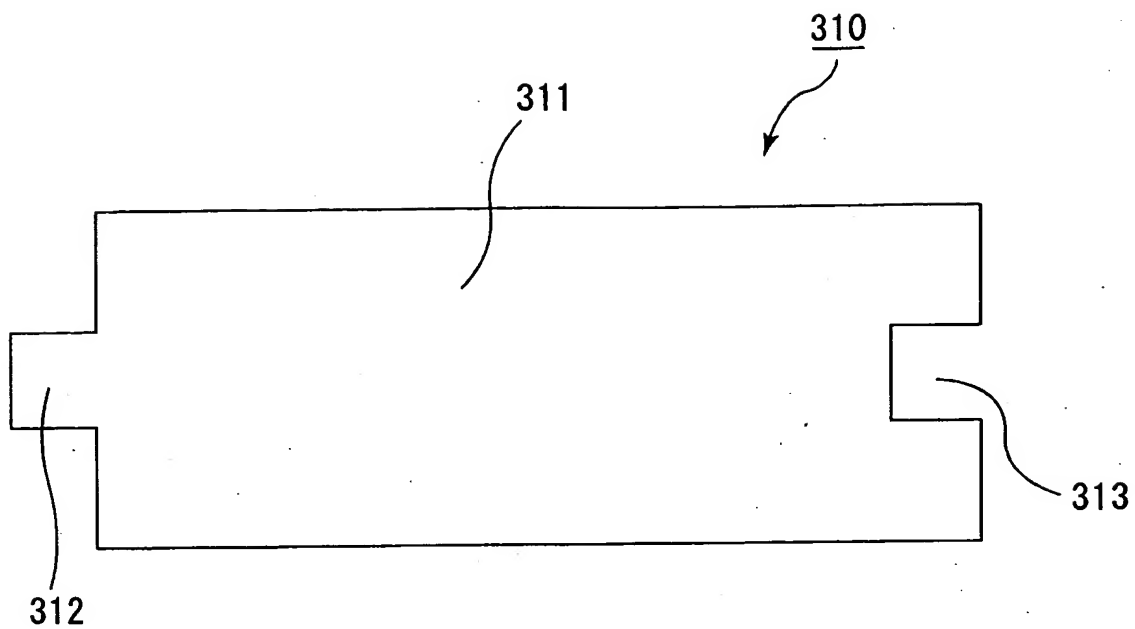
(a)



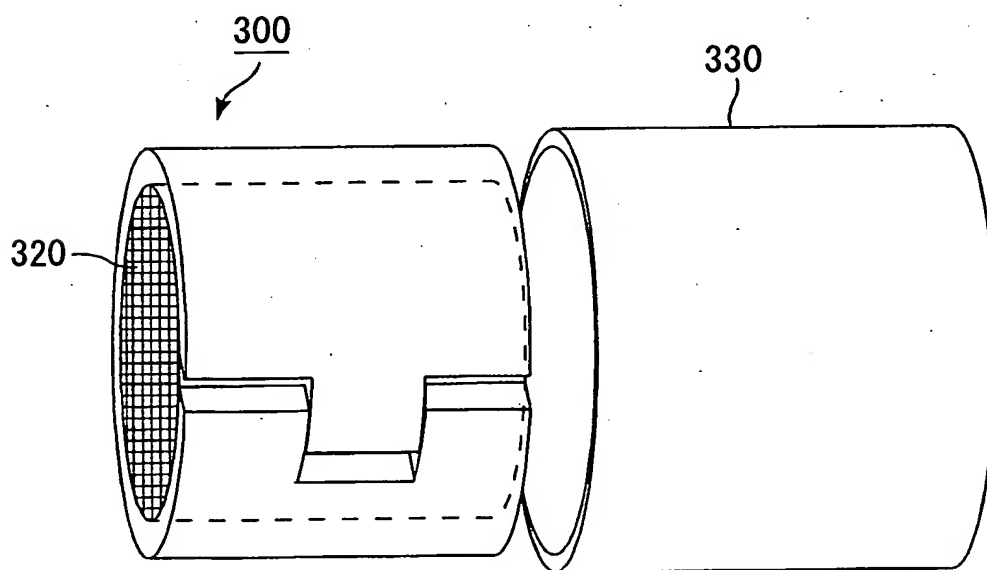
(b)



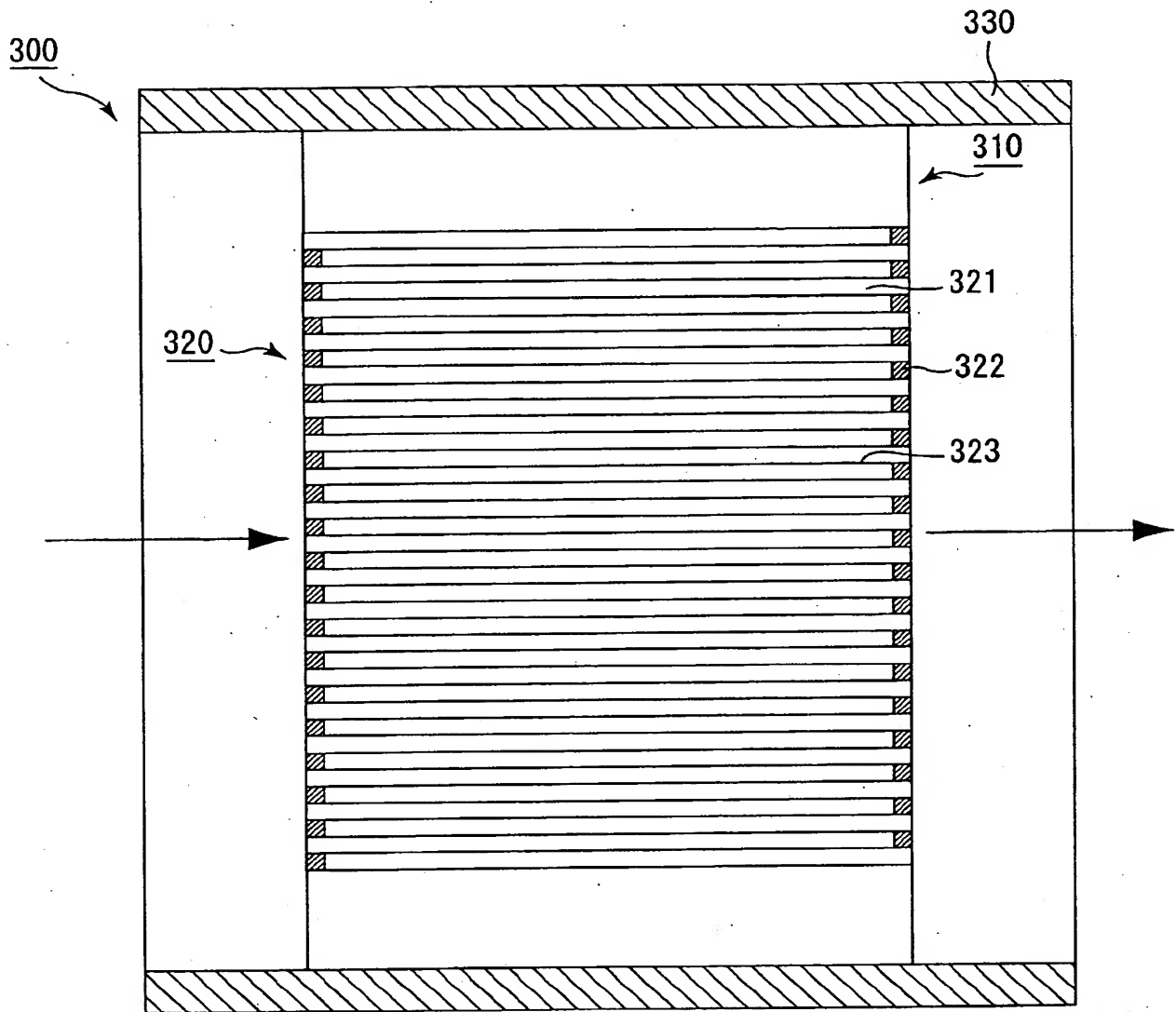
[図9]



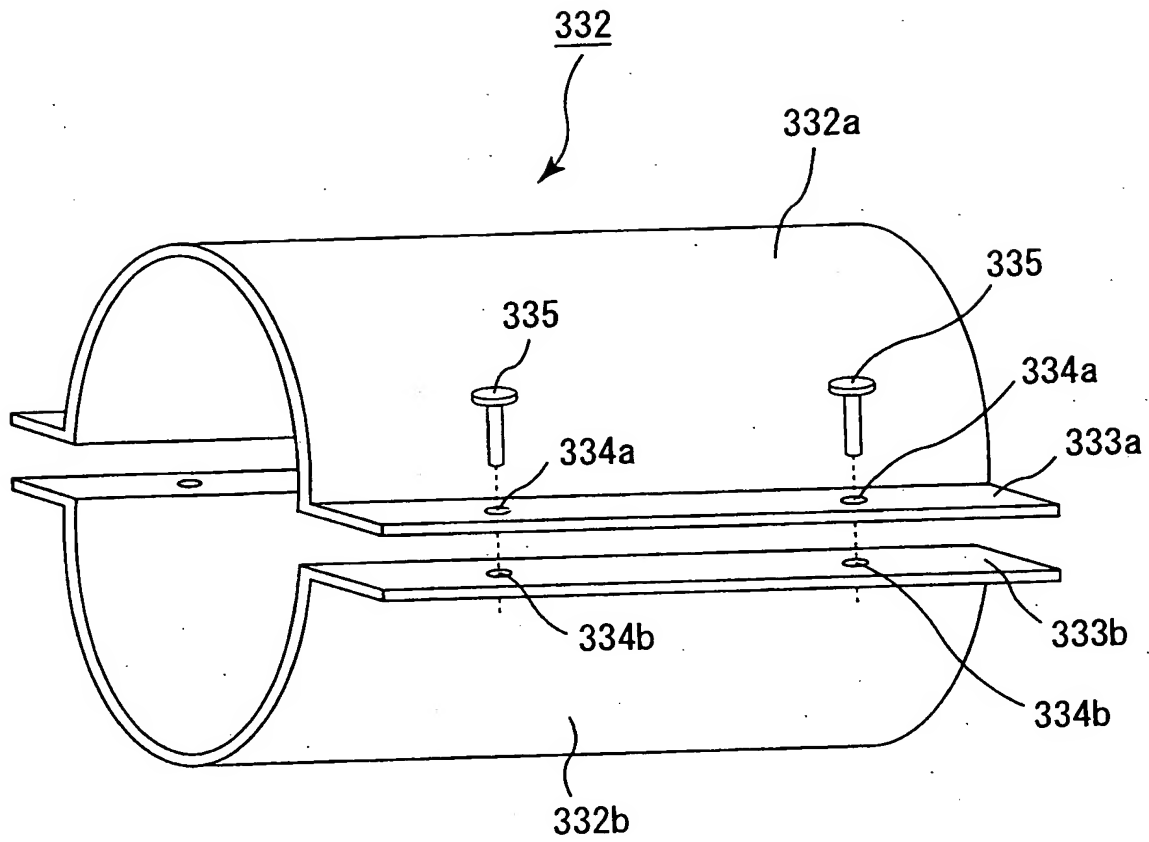
[図10]



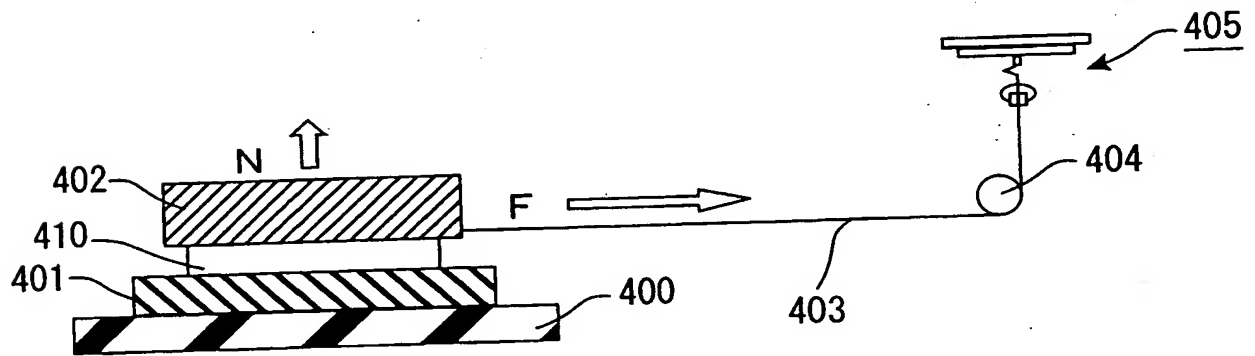
[図11]



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017620

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01D39/20, 46/00, 53/94, B01J35/04, F01N3/02, 3/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01D39/20, 46/00, 53/94, B01J35/04, F01N3/02, 3/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-239722 A (Ube Industries, Ltd.), 27 August, 2003 (27.08.03), Claims; Par. No. [0012] (Family: none)	1-4
A	JP 2003-155908 A (NGK Insulators, Ltd.), 30 May, 2003 (30.05.03), Par. Nos. [0021] to [0027] & US 2004/0097370 A1 & EP 1447535 A	1-4
A	JP 2002-95911 A (Ibiden Co., Ltd.), 02 April, 2002 (02.04.02), Claims; Par. Nos. [0011] to [0026], [0050] (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 March, 2005 (18.03.05)Date of mailing of the international search report
12 April, 2005 (12.04.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017620

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-85922 A (Ibiden Co., Ltd.), 26 March, 2002 (26.03.02), Claims; Par. Nos. [0023] to [0030] (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01D 39/20, 46/00, 53/94,
B01J 35/04, F01N 3/02, 3/28

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01D 39/20, 46/00, 53/94,
B01J 35/04, F01N 3/02, 3/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996
日本国公開実用新案公報 1971-2005
日本国登録実用新案公報 1994-2005
日本国実用新案登録公報 1996-2005

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2003-239722 A (宇部興産株式会社) 2003. 08. 27, 【特許請求の範囲】, 段落【0012】, (ファミリーなし)	1-4
A	J P 2003-155908 A (日本碍子株式会社) 2003. 05. 30, 段落【0021】-【0027】 & US 2004/0097370 A1 & EP 1447535 A	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって、出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 03. 2005

国際調査報告の発送日

12. 4. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

服部 智

4 Q

8822

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-95911 A (イビデン株式会社) 2002. 04. 02, 【特許請求の範囲】, 段落【0011】 - 【0026】, 【0050】 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2002-85922 A (イビデン株式会社) 2002. 03. 26, 【特許請求の範囲】, 段落【0023】 - 【0030】 (ファミリーなし)	1-4